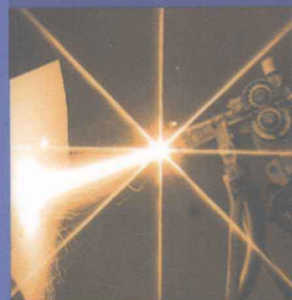


国际机械工程先进技术译丛





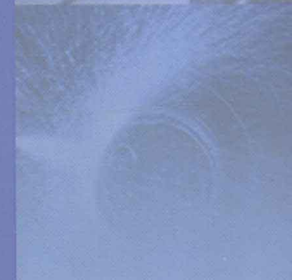
热喷涂科学与工程

（原书第2版）

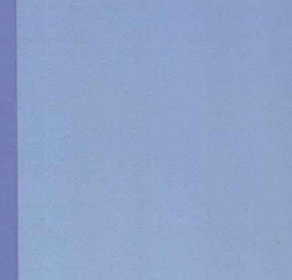
THE SCIENCEAND ENGINEERING OF THERMAL SPRAY COATINGS







（法）LECH PAWLOWSKI 著
李辉 贺定勇 译







机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



国际机械工程先进技术译丛

热喷涂科学与工程

（原书第2版）

（法）LECH PAWLOWSKI 著

李 辉 贺定勇 译



机 械 工 业 出 版 社

本书内容丰富，结构完整，论述深入浅出，具有鲜明的学术特色，同时它也比较全面地介绍了热喷涂技术在工业领域的应用。全书共9章，基本涵盖了热喷涂研究和应用的几个主要方面，书中含有大量的插图、数据、引文，清晰地表述了相关内容，可以当做工具书使用。本书不仅可作为从事热喷涂相关专业的本科生和研究生的教材，也可供从事热喷涂技术和热喷涂材料研究的专业人员参考。

The Science And Engineering of Thermal Spray Coatings/by Lech Pawlowski/ISBN: 978-0-471-49049-4

图书在版编目（CIP）数据

热喷涂科学与工程/（法）帕瓦罗瓦斯基（PAWLOWSKI，L.）著；李辉，贺定勇译
—北京：机械工业出版社，2010 11
（国际机械工程先进技术译丛）
ISBN 978-7-111-32163-7

Ⅰ ①热·· Ⅱ ①帕 ②李··③贺·· Ⅲ ①热喷涂 Ⅳ ①TG174 442

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2010）第 195926 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街22号 邮政编码100037）
策划编辑：吕德齐 责任编辑：于春雨
版式设计：霍永明 责任校对：刘怡丹
封面设计：鞠 杨 责任印制：乔 宇
三河市宏达印刷有限公司印刷
2011年1月第1版第1次印刷
184mm×260mm·22印张·546千字
0001—2500册
标准书号：ISBN 978-7-111-32163-7
定价 89 00元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务	策划编辑（010）88379772
社服务中心：(010)88361066	网络服务
销售一部：(010)68326294	门户网：http://www cmpbook com
销售二部：(010)88379649	教材网：http://www cmpedu com
读者服务部：(010)68993821	**封面无防伪标均为盗版**

献给我的妻子 Muryel 和我的孩子 Irene 和 David

译丛序言

一、制造技术长盛永恒

先进制造技术是20世纪80年代提出的，由机械制造技术发展而来。通常可以认为它是将机械、电子、信息、材料、能源和管理等方面的技术，进行交叉、融合和集成，综合应用于产品全生命周期的制造全过程，包括市场需求、产品设计、工艺设计、加工装配、检测、销售、使用、维修、报废处理、回收利用等，以实现优质、敏捷、高效、低耗、清洁生产，快速响应市场的需求。因此，当前的先进制造技术是以产品为中心，以光机电一体化的机械制造技术为主体，以广义制造为手段，具有先进性和时代感。

制造技术是一个永恒的主题，与社会发展密切相关，是设想、概念、科学技术物化的基础和手段，是所有工业的支柱，是国家经济与国防实力的体现，是国家工业化的关键。现代制造技术是当前世界各国研究和发展的主题，特别是在市场经济高度发展的今天，它更占有十分重要的地位。

信息技术发展并引入到制造技术，使制造技术产生了革命性的变化，出现了制造系统和制造科学。制造系统由物质流、能量流和信息流组成，物质流是本质，能量流是动力，信息流是控制；制造技术与系统论、方法论、信息论、控制论和协同论相结合就形成了新的制造学科。

制造技术的覆盖面极广，涉及机械、电子、计算机、冶金、建筑、水利、电子、运载、农业以及化学、物理学、材料学、管理科学等领域。各个行业都需要制造业的支持，制造技术既有普遍性、基础性的一面，又有特殊性、专业性的一面，制造技术既有共性，又有个性。

我国的制造业涉及以下三方面的领域：

- 机械、电子制造业，包括机床、专用设备、交通运输工具、机械设备、电子通信设备、仪器等。
- 资源加工工业，包括石油化工、化学纤维、橡胶、塑料等。
- 轻纺工业，包括服装、纺织、皮革、印刷等。

目前世界先进制造技术沿着全球化、绿色化、高技术化、信息化、个性化和服务化、集群化六个方面发展，在加工技术上主要有超精密加工技术、纳米加工技术、数控加工技术、极限加工技术、绿色加工技术等，在制造模式上主要有自动化、集成化、柔性化、敏捷化、虚拟化、网络化、智能化、协作化和绿色化等。

二、图书交流源远流长

近年来，国际间的交流与合作对制造业领域的发展、技术进步及重大关键技术的突破起到了积极的促进作用，制造业科技人员需要及时了解国外相关技术领域的最新发展状况、成果取得情况及先进技术应用情况等。

必须看到，我国制造业与工业发达国家相比，仍存在较大差距。因此必须加强原始创新，在实践中继承和创新，学习国外的先进制造技术和经验，提高自主创新能力，形成自己

的创新体系。

国家、地区间的学术、技术交流已有很长的历史，可以追溯到唐朝甚至更远一些，唐玄奘去印度取经可以说是一段典型的图书交流佳话。图书资料是一种传统、永恒、有效的学术及技术交流方式。早在20世纪初期，我国清代学者严复就翻译了英国学者赫胥黎所著的《天演论》，其后学者周建人翻译了英国学者达尔文所著的《物种起源》，对我国自然科学的发展起到了很大的推动作用。

图书是一种信息载体，图书是一个海洋，虽然现在已有网络、光盘、计算机等信息传输和储存手段，但图书更具有广泛性、适应性、系统性、持久性和经济性，看书总比在计算机上看资料更方便，不同层次的要求可以参考不同层次的图书，不同职业的人员可以参考不同类型的技术图书，同时它具有比较长期的参考价值和收藏价值。当然，技术图书的交流具有时间上的滞后性，不够及时，翻译的质量也是个关键问题，需要及时、快速、高质量的出版工作支持。

机械工业出版社希望能够在先进制造技术的引进、消化、吸收、创新方面为广大读者作出贡献，为我国的制造业科技人员引进、纳新国外先进制造技术的出版资源，翻译出版国际上优秀的制造业先进技术著作，从而能够提升我国制造业的自主创新能力，引导和推进科研与实践水平不断进步。

三、选择严谨质高面广

1）精品重点高质　本套丛书作为我社的精品重点书，在内容、编辑、装帧设计等方面追求高质量，力求为读者奉献一套高品质的丛书。

2）专家选译把关　本套丛书的选书、翻译工作均由国内相关专业的专家、教授、工程技术人员承担，充分保证了内容的先进性、适用性和翻译质量。

3）引纳地区广泛　主要从制造业比较发达的国家引进一系列先进制造技术图书，组成一套“国际机械工程先进技术译丛”。当然其他国家的优秀制造科技图书也在选择之内。

4）内容先进丰富　在内容上应具有先进性、经典性、广泛性，应能代表相关专业的技术前沿，对生产实践有较强的指导、借鉴作用。本套丛书尽量涵盖制造业各行业，例如机械、材料、能源等，既包括对传统技术的改进，又包括新的设计方法、制造工艺等。

5）读者层次面广　面对的读者对象主要是制造业企业、科研院所的专家、研究人员和工程技术人员，高等院校的教师和学生，可以按照不同层次和水平要求各取所需。

四、衷心感谢不吝指教

首先要感谢许多积极热心支持出版“国际机械工程先进技术译丛”的专家学者，积极推荐国外相关优秀图书，仔细评审外文原版书，推荐评审和翻译的知名专家，特别要感谢承担翻译工作的译者，对各位专家学者所付出的辛勤劳动表示深切敬意，同时要感谢国外各家出版社版权工作人员的热心支持。

本套丛书希望能对广大读者的工作提供切实的帮助，欢迎广大读者不吝指教，提出宝贵意见和建议。

机械工业出版社

译 者 前 言

本书译自 L. Pawlowski 教授著《The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings》2008 年第 2 版。原书作者 L. Pawlowski 教授是热喷涂界国际知名的学者，多年来一直从事热喷涂领域的研究工作，并在热喷涂涂层的工业应用方面做出过特殊的贡献。

本书的第 1 版于 1994 年出版，十多年来这本书一直受到从事热喷涂研究和应用的学者及工程技术人员的欢迎和青睐。近二十年是热喷涂技术飞速发展的阶段，新的热喷涂技术和材料不断涌现，人们对热喷涂技术的基础探究也有新的进展，作者基于对这些发展动向的深刻理解和把握，对原版的《热喷涂科学与工程》进行了大幅度的调整和拓展，增加了许多最新的研究成果和内容，这就是我们所看到的《热喷涂科学与工程》第 2 版。

本书内容丰富，结构完整，论述深入浅出，具有鲜明的学术特色，同时它也比较全面地介绍了热喷涂技术在工业领域的应用。全书共分 9 章，基本涵盖了热喷涂研究和应用的几个主要方面，书中含有大量的插图、数据、引文，清晰地表述了相关内容，可以当做工具书使用。本书不仅可作为从事热喷涂相关专业的本科生和研究生的教材，也可供从事热喷涂技术和热喷涂材料研究的专业人员参考。

本书第 1 章至第 7 章由李辉翻译，第 8 章和第 9 章由贺定勇翻译，全文由李辉校核。

由于译者水平有限，书中难免会有错误和不妥之处，敬请读者指正。

第2版前言

自从1994年《热喷涂科学与工程》第1版面世以来，热喷涂技术在科学、工程以及应用领域得到了进一步的发展。大型的实验室都已配备了相关的检测工具，能对单个粒子进行检测并对喷涂工艺进行智能优化。随着先进软件和高速计算机的普及，对喷涂过程的模拟也取得一定的进展。随着喷涂粉末制备技术和悬浮液喷涂技术的发展，纳米技术也开始在热喷涂领域出现。最后，关于热喷涂技术对环境影响的认识也取得了很大进展。

技术层面上，热喷涂技术的进展主要体现在一些新喷涂方法的出现，其中值得一提的有冷喷涂方法和轴向送粉等离子弧喷涂方法，前者能大幅度减少金属和合金涂层的氧化，后者则显著提高了涂层生产效率。许多精细的预处理、后处理方法以及涂层检测方法正进入常规的工业领域。

经济层面的进展主要涉及涂层新的应用领域，喷涂涂层在生物医学、化学、印刷业和汽车领域已得到推广，有望获得新的应用的将是电子领域。

本书第1版出版后得到了很高程度的认可，许多本领域的从业人员都在使用这本书。在文献中被400多次引用，说明了它的受欢迎程度和实用性。本次修订考虑了新喷涂技术的发展和技术日趋发展的成熟程度，并融入了作者自己的观点，同时，与很多同事的讨论也使我对本书进行了进一步的完善。最后，关于“喷涂车间的架构”一章在这一版中被删除。

我感谢许多鼓励我完成第2版书稿的学生们，我还要感谢我的博士研究生、硕士研究生及本科生，他们帮助我实现了我的一些科学想法，许多相关的工作都在这本书里进行了介绍。此外，还要感谢那些版权持有人允许在本书中引用他们的图片。最后，但并非最不重要的是我要感谢在本书写作过程中支持我的家人们。

Lech Pawlowski

于法国里尔

2007年12月

第1版前言

我最早接触到热喷涂是1973年秋天我选择硕士课题的时候，与我的弗罗茨瓦夫工程大学电子技术学院的同学一样，我最初对半导体方面的技术更感兴趣。但是当时我的导师，Licznerskı教授，通过向我展示厚涂层及等离子弧喷涂技术的制备原理，改变了我当时的想法。

这项技术仅仅是热喷涂技术“家族”中的一种。热喷涂技术现在不仅仅在许多大学的研究所中被研究，同时也在工业领域被大量应用。实验室内则力图实现对热喷涂过程中物理转变和化学变化的理解，而工业界则在探索这些涂层的应用。热喷涂技术在实验室和工业界的发展促使了这本书的问世。

因此，本书更注重的是面向不同教育背景的专业人员。具有较高层次的研究人员和工程师会在书中发现关于热喷涂技术的物理知识、涂层检测的知识，以及关于涂层性能方面最新的综述。

销售人员和技术员有望从书中关于热喷涂用材料、预处理、后处理技术方法中获得一些有益的信息。

最后，那些有志于在热喷涂技术进行投资的企业家，也可以在本书中找到关于热喷涂技术原理和搭建热喷涂车间的描述。

本书对热喷涂技术进行了全面的叙述，从粉末的制备、测试方法、预处理方法开始，包括目前最主要的热喷涂技术，以及对那些正处于发展阶段的技术也进行了讨论。最后，对如机械加工、高压高温处理、激光处理等涂层后处理技术也进行了简单介绍。

这本书还解释了热喷涂技术的物理本质，颗粒在焰流中加热加速现象的物理机制，涂层堆积过程中遇到的问题。从单个颗粒的飞溅开始，到涂层中热应力形成都进行了讨论。特别注意到涂层检测方面，如微观结构分析，力学性能、物理性能测试，可用于质量检测的无损检测方法等。对由不同方法制备出来的涂层的性能，涂层性能与涂层结构和工艺参数的关系进行了系统的介绍。此外，还介绍了涂层在现代工业重要领域的应用，如航空、印刷、电子及其他行业。

本书最后介绍了现代热喷涂车间的设计和架构。

许多人直接或者间接地对本书的出版做出了相应的贡献。

我想感谢法国列摩日大学教授P. Fauchaıs的友好支持，同样还感谢S. Sturlese教授。感谢其他在罗马（意大利）材料研发中心的科学家，他们帮助修订了本书中涂层热性能和电学性能的部分。

普莱克斯公司（美国印第安纳波利斯州）的初级工程师R. C. Rucker博士友好地对书中D-gun^{T}M技术部分进行了修订，德国Gerlingen公司的K. Kırner博士参与了书稿清样的校订工作。

德国杜塞尔多夫Cermet Vertrıeb OHG公司的F. Kılp工程师与法国Voreppe法铝集团的D. Lombard博士在粉末制备方法上贡献了他们的文章。法国列摩日大学的A. Vardelle教授

提供了关于喷涂颗粒撞击的论文，同时，日本神户的 Tocalo 公司的 J. Tekeuchi 博士提供了造纸业和钢铁行业涂层辊的图片。

我想向给我提供图片并允许我在书中使用这些图片的下述同事和相关组织表示感谢：J. Andresen 先生，Z. Babiak 博士、工程师，哥伦布贝特利研究所，P. Bork 工程师，T. Cosack 博士，F. J. Dnller 先生，H. Herman 教授，B. Kushner 先生，Lemmens 先生及夫人，E. H. Lutz 博士，M. Marchese 博士，Dr A. Mascanzoni 博士，Matrasur，博士 Monerie-Moulin，女士 B. Ottesen，E. Prinz 工程师和 Sherritt 公司的 G. Slaughter 先生。

还要感谢我的妻子 Muryel 绘制了书中许多图表，以及她在写书最后几个月给予的耐心支持。

Lech Pawlowski
诺捷，法国
1994 年 8 月

符 号 说 明

1. 缩写/简写

1SLD One-step laser deposition　激光一步法沉积
2SLD Two-step laser deposition　激光两步法沉积
2-D Two dimensional　二维
3-D Three dimensional　三维
AA Average roughness (see *Ra*)　平均表面粗糙度（见“物理量”中的 *Ra*）
AC Alternating current　交流
AEA Acoustic emission analysis　声发射分析
AFM Atomic force microscope　原子力显微镜
AHF Ability-of-heating factor　加热能力因子（见5.3.2节）
APS Atmospheric plasma spraying　大气等离子喷涂
ARCI Advanced Research Centre for Powder Metallurgy and NewMaterials, International (Hyderabad, India)　国际粉末冶金和新材料先进研究中心（印度海德拉巴）
AS Arc spraying　电弧喷涂
AZO Aluminium zinc oxide　锌铝氧化物
b. c. c. Body-centred cubic　体心立方
BET Brunauer-Emmett-Teller　布鲁诺-埃梅特-特勒（用于孔隙率测试的方法见表7-7）
BIC Bunsen ice calorimeter　本生冰卡计
BSE Backscattered electron　背散射电子
c Cubic　立方
CAPS Controlled-atmosphere plasma spraying　控制气氛等离子喷涂
CaSZ Calcia-stabilized zirconia　氧化钙稳定氧化锆
CBN Cubic boron nitride　立方氮化硼
CCD Charge-coupled device　电荷耦合装置
CeSZ Ceria-stabilized zirconia　氧化铈稳定氧化锆
CFD Computational fluid dynamics　计算流体力学
CGSM Cold-gas spraying method　冷喷涂
CLA Central-line average (see *Ra*)　中心线（见“物理量”中的 *Ra*）
CP Continuous pulse　连续脉冲
CVD Chemical vapour deposition　化学气相沉积
CW Continuous wave　连续波
DC Direct current　直流
DCB Double-cantilever beam　双悬臂梁
D-GUN Detonation-gun spraying　爆炸喷涂
DIC Differential interference contrast　微差干涉对比
DMF Difficulty-of-melting factor　熔化程度因子［见式（5.32）］

DOE Design of experiment 实验设计
DSC Differential scanning calorimetry 差分扫描热量计
DT Double torsion 双扭
DTA Differential thermal analysis 差热分析
e Base of normal logarithm ≈ 2.718 自然对数底，$e \approx 2.718$
e-beam Electron beam 电子束
EBPVD Electron-beam physical vapour deposition 电子束气相沉积
EDS Energy-dispersive spectroscopy 能谱
EELS Electron energy-loss spectroscopy 电子能量损失谱
EMPA Electron microprobe analysis 电子探针分析
EXAFS Extended X-ray absorption fine structure 扩展 X 射线吸收精细结构谱
f Focus 焦距
F Fuel 燃料
f. c. c Face-centred cubic 面心立方
FS Flame spraying 火焰喷涂
FS-powder Flame spraying using a powder 粉末火焰喷涂
FS-wire Flame spraying using a wire 丝材火焰喷涂
FTIR Fourier transform infrared spectroscopy 傅里叶变换红外光谱
FWHM Full width at half maximum 半宽高
HA Hydroxyapatite [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] 羟基磷灰石 [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]
HAZ Heat-affected zone 热影响区
HBSS Hank's balanced salt solution 汉克斯平衡盐溶液
h. c. p. Hexagonal close-packed 密排六方
HF High frequency 高频
HIP Hot isostatic pressing 热等静压
HOSP Homogenous oven spherical powder 均质炉制球形粉末
HPPS High-power plasma spraying 高能等离子喷涂
HVAF high-velocity air-fuel 高速空气-燃料火焰喷涂
HVOF High-velocity oxy-fuel 高速氧-燃料火焰喷涂
HYPREPOC Hydrogen-pressure-reducing powder coating 水压还原粉末涂层
ICP Inductively coupled plasma 感应耦合等离子弧
ICPES Inductively coupled plasma-emission spectroscopy 感应耦合等离子弧发射光谱分析仪
ID Internal diameter 内孔直径
IPS Inert plasma spraying 惰性等离子喷涂
ir Infrared 红外
IRS Infrared absorption spectroscopy 红外吸收光谱仪
ITO Indium tin oxide 铟锡氧化物
L Liquid 液体
L2F Laser Two Focus 激光双聚焦
LCVD Laser-assisted chemical vapour deposition 激光辅助化学气相沉积
LD Line density 线密度
LDV Laser Doppler velocimetry 激光多谱仪测速计
LF Laser-flash method of thermal diffusivity determination 激光闪光热扩散测试仪

LPPS Low-pressure plasma spraying (see VPS) 低压等离子喷涂（见 VPS）
LSP Laser-shock processing 激光冲击加工
LTE Local thermodynamic equilibrium 局部热力学平衡
LV Laser velocimetry 激光测速仪
Mag Magnification 放大倍数
MB Modulated-beam method of thermal diffusivity determination 光束调制测热扩散率法
MF Mechanofusion 机械熔合
MgSZ Magnesia-stabilized zirconia 氧化镁稳定氧化锆
MIP Mercury-intrusion porosimetry 压汞仪
MMC Metal-matrix composite 金属基复合物
MOCVD Metal-organic chemical vapour deposition 金属-有机物气相沉积
NDT Non-destructive testing 无损检测
NIC Nomarski interference contrast 诺马斯基干涉对比
OM Optical microscopy 光学显微镜
PECVD Plasma-enhanced chemical vapour deposition 等离子辅助气相沉积
PLD Pulsed-laser deposition 脉冲激光沉积
PVD Physical vapour deposition 物理气相沉积
PTA Plasma-transferred arc 转移型等离子弧
PZT Lead-zirconate-titanate 锆钛酸铅
R Alkyl group, C_nH_{2n+1}, e. g CH_3 or C_2H_5 烷基
RF Radiofrequency 射频
rpm Rotations per minute 每分钟转速 r/min
RS Raman spectroscopy 拉曼光谱仪
RT Room temperature 室温
SAD Selected area diffraction 选区衍射
SAW Surface acoustic wave 表面声波
SBF Simulated body fluid 模拟体液
SCE Standard calomel electrode 标准甘汞电极
ScSZ Scandia-stabilized zirconia 氧化钪稳定氧化锆
SE Secondary electron 二次电子
SEM Scanning electron microscopy 扫描电子显微镜
SHS Self-propagating high-temperature synthesis 高温自蔓延合成
SIMS Secondary-ion mass spectrometry 二次离子质谱分析法
slpm Standard litre per minute 标准 L/min
SOFC Solid-oxide fuel cell 固体氧化物燃料电池
SPS Shrouded plasma spraying 气保护等离子喷涂
STM Scanning tunnelling microscopy 隧道扫描显微镜
t Tetragonal 四方相
t′ Tetragonal non-transferable phase of sprayed stabilized ZrO_2 喷涂稳定氧化锆中不可转变四方相
TAT Tensile adhesion test 拉伸试验
TBC Thermal-barrier coating 热障涂层
TCP Tricalcium phosphate_$Ca_3(PO_4)_2$ 磷酸三钙

TEM Transverse electromagnetic (wave); transmission electron microscopy 透射电镜
TGA Thermogravimetric analysis 热重分析
TGO Thermally grown oxide 热生长氧化物
TSC Thermally sprayed composite 热喷涂复合涂层
TSR Thermal shock resistance 抗热震性
TTBC Thick thermal-barrier coating 厚热障涂层
TTCP Tetracalcium phosphate ($Ca_4P_2O_9$) 磷酸四钙
UPS Underwater plasma spraying 水下等离子喷涂
UV Ultraviolet 紫外线
VPS Vacuum plasma spraying (see LPPS) 真空等离子喷涂（见 LPPS）
WDS Wavelength-dispersive spectroscopy 波谱仪
WSP Water-stabilized plasma 水稳等离子
XPS X-ray photoelectron spectroscopy X 射线光电子能谱;
XRD X-ray diffraction X 射线衍射
XRF X-ray fluorescence X 射线荧光
YAG Yttrium aluminum garnet 钇铝柘榴石
YBCO $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 钇钡铜氧
YSZ Yttria-stabilized zirconia 氧化钇稳定氧化锆

2. 商标

Amdry™ 粉末，瑞士 Wohen，苏尔寿美科生产
Amperit™ 粉末，德国 Goslar，斯泰克公司生产
Axial Ⅲ™ 等离子弧喷枪，加拿大 Richmond Mettech 公司生产
D-gun™ 爆炸喷枪，美国普莱克斯公司使用
DPV-2000™ 热喷涂测温测速仪，加拿大魁北克地区 Tecnar 公司
JetStar™ HAVF 喷涂技术，美国普莱克斯公司使用并销售
Laserblast™ 用于表面清洁和表面活化的激光装置，法国 Quantel 公司
Plazjet™ 高热焓等离子弧喷枪，美国 TAFA 公司
PROTAL™ 激光烧蚀表面活化辅助热喷涂，瑞士苏尔寿美科公司及法国贝蒙理工大学
Rokide™ 陶瓷棒火焰喷涂，法国 Saint Gobain 公司
RotaPlasma™ 内壁旋转等离子喷涂，瑞士苏尔寿美科公司研发并销售
Sonarc™ 电弧超声速复合喷涂，德国多特蒙德大学开发
SprayWatch™ 热喷涂测温测速仪，芬兰 Oseir 公司
Super D-gun™ D-gun 爆炸喷枪改进型，美国普莱克斯公司使用
Triplex™ 三阴极等离子弧喷枪，德国慕尼黑 K Landes 教授开发，瑞士苏尔寿美科公司使用

3. 物理量

$\Delta_f H^\circ$ 标准生成焓
Δx 变量 x 的变化量
a 能量吸收比率［见式（4 4）］或者扩散率［见式（4 5）］
A 常数
B 磁感应
Bi 毕奥数［定义见式（5 30）］

c	声速或光速［见式（5.46）］
c_p	定压比热容［定义见式（7 21）］
c_v	定容比热容
C	电容量
C_D	拖曳系数
d	直径或者厚度［见式（7.29）］
$\mathrm{div}(\boldsymbol{v})$	$\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}+\frac{\partial v_z}{\partial z}$
e	电子电荷（1 602×10^{-19}C）
$\boldsymbol{e}_x$，$\boldsymbol{e}_y$，$\boldsymbol{e}_z$	x，y，z 方向上的单位向量
E	能量；弹性模量［见式（6.18）］；电场
F	频率
Fro	弗劳德数［定义见式（1.11）］
g	重力加速度（9 81m/s^2）
$\mathbf{grad}(\boldsymbol{v})$	$\frac{\partial v\boldsymbol{e}_x}{\partial x}+\frac{\partial v\boldsymbol{e}_y}{\partial y}+\frac{\partial v\boldsymbol{e}_z}{\partial z}$
G_i	界面断裂能
G_{Ic}	Ⅰ型断裂时单位面积上临界裂纹扩展能
h	滞止焓；传热系数［见式（5.28）］；普朗克常数（6 6262×10^{-34}J·s）；扁平颗粒厚度
H	总焓；硬度［见式（7 11）和式（7.12）］；磁场强度
H_{ev}	蒸发热
H_m	熔化热
HK	努氏硬度
HRC	洛氏硬度
HVc	c 牛顿载荷下的维氏显微硬度
i	整数
I	电流，辐射强度
J	电流密度
k	湍流动能，反应常数［见式（5.8）］，玻尔兹曼常数（1 38×10^{23}J/K）
K	激光光束质量［（见式（4.3）］；韧性
K_{Ic} Critic	Ⅰ型断裂临界应力强度（断裂韧度）
K_n	克努曾数［见式（5 20）］
l	长度，位移，路径
L	能量密度下降至1/e 时的光吸收深度［见式（4 4）］
m	质量
M	马赫数 v/c
n	整数
N	整数；浓度
Nu	努塞尔数［见式（5.28）］
p	压力
p^*	气压
P	孔隙率；能量

Pr	普朗特数［见式（5 29）］
q	送粉率；能量密度［见式（4 5）］；热流［见式（5.12）和式（7 24）］
r	半径；圆柱坐标和球形坐标
R	反射率；半径；气体常数≈8 314J/(mol·K)；电阻
Ra	表面粗糙度，定义为在测量距离上表面轮廓变化辐值绝对值相对于中心线比变化幅值的几何平均值
R_i	单位体积化学物生成速率
R_{max}	最大表面粗糙度，定义为在测量距离上表面最大轮廓峰高
R_s	薄膜电阻
Rz	平均表面粗糙度，定义表面轮廓5个最高峰和5个最低谷绝对值的平均值
Re	雷诺数［定义见式（5.18）］
S	面积；能量源［见式（5 4）］
t	时间
T	温度
TCR	热阻系数；接触热阻
TEC	热膨胀系数［定义见式（7 23）］
U	超越方程［式（6.7）～式（6.9）］
v	速度
$\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{v}$	矢量叉乘，结果为矢量
$\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{v}$	矢量点乘，结果为标量
V	电压
w	重量
x	笛卡儿坐标参数
X	笛卡儿坐标参数
y	笛卡儿坐标参数
Y	笛卡儿坐标参数
z	笛卡儿坐标参数
Z	笛卡儿坐标参数；原子数
α	角度；超越方程［式（6.12）～式（6 16）］的根
β	阿仑尼乌斯方程［式（5.8）］中温度指数；无量纲蒸发速率［见式（5.39）］；衍射谱半高宽的仪器修正系数［见式（7 4）］；电场因子增强系数［见式（7.31）］
γ	比热比（c_p/c_v）［见式（7.17）］
ε	介电常数；湍流（k）动能耗散系数；辐射系数［见式（5 31）］；应变
ε_0	真空介电常数（8.854×10^{-12}F/m）
η	动态粘度
θ	润湿角；衍射角［见式（7 3）］；复合物与送粉速率相关的参数［见式（8.3）］
λ	热导率；波长
μ	摩尔质量；摩擦因数［见式（7 10）］
μ_r	相对磁漏能力
ν	泊松比
ξ	扁平颗粒相对于初始颗粒尺寸的扁平率［见式（6.2）］

π	常数（=3 1415…）
ρ	密度；电阻率
σ	斯特凡-玻尔兹曼系数[≈5.67051×10^{-8} W/(m^2·K^4)]；表面能［见式(6 4)］；应力［见式（6 18），图 7-13 和图 7-25)］；电导率［见式(7.26)］
τ	脉冲时间；延时
Φ	当量比［见式（3.2)］；工作函数
χ	等压等体积（对于单原子气体，5/3）的比热率

4. 下标

0	起始
Ⅰ	断裂模式（见 7.2 4 节）
Ⅱ	断裂模式（见 7 2 4 节）
Ⅲ	断裂模式（见 7 2 4 节）
a	活化
app	表观
bb	黑体
c	燃烧；临界值；接触［见式（6 12)］；对流［见式（6 17)］；矫顽力（见图 7-32）
co	涂层
corr	腐蚀
cr	晶体
d	沉积
D	多普勒；拖拽
def	变形
e	电子
eff	有效性
ev	蒸发
f	形成；断裂［见式（7 13）和式（7 25)］
fi	薄膜
fr	边缘
g	气体
h	米勒指数
i	整数；撞击［见式（6 1)］
in	送粉喷嘴
ind	压头
ion	电离
j	整数
k	米勒符号；动能；整数
l	米勒符号
L	液体
m	熔化；母材［见式（7 16)］
M	中间值
max	最大值

mf	平均自由程［见式（5 20)］
mın	最小值
mol	摩尔
n	整数
p	颗粒；粉末
pass	钝化
pı	管线
pıtt	点蚀
q	淬火
r	相对值；辐射；残余的（见图7-32）
s	点；饱和的「见式（5 39）及其他］；固体［见图5-22，及相关文本和式（6 5)］；基材［见式（6 13）和式（6 17)］；凝固［见式（6.7)］
st	化学计量比
th	热
VS	体积-表面积
x	x 轴方向
y	y 轴方向
z	z 轴方向

5. 上标

0	基态原子
1	一级电离
2	二级电离
D	解离

目　录

第1章　热喷涂材料

热喷涂中所使用的材料主要是粉末、棒材和丝材，其中，丝材由金属或者合金制成，主要用在火焰喷涂（FS）和电弧喷涂（AS）中。丝材的制备方法是金属机械加工成形技术中的一种，在有关金属加工工艺的手册中对此有详细的描述（如 Callister，1994），丝材可由下列材料制备：

- 金属，如 Al 或 Zn；
- 合金，如 Ni +5% Al（质量分数，下同）（如美科 8400），或者 Ni +18% Cr +6% Al（如美科的 8443）；
- 复合的粉芯丝材，如图 1-1 所示，它主要由金属的外皮（Co 或者 FeCr）以及硬质材料为填充物，如 WC（Drzeniek 和 Steffens，1987）或 Cr_3C_2（Sikorski 等，1996）组成。

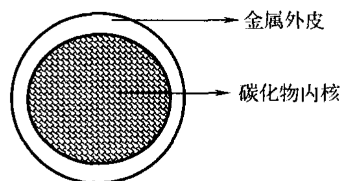


图 1-1　由金属外皮和碳化物内核组成的粉芯丝材

典型喷涂用丝的直径在 2.4 ~ 5mm 之间，经常使用的有两种，即 3.18mm（1/8in）和 4.76mm（3/16in）。有时候，在使用带燃烧室的喷枪进行喷涂时也可以用陶瓷棒作为喷涂材料，这方面一个很有名的是喷涂制备氧化物陶瓷的 Rokide ™（法国拉德芳斯的圣戈班）火焰喷涂工艺技术。这时也可采用长的聚乙烯外皮把短的喷涂棒一根接一根地包在一起，这样喷涂棒材之间间隔的时间很短，喷涂过程就基本上是连续的。这对于在需要大量使用棒材的场合是非常有用的，如在大工件上喷涂制备厚的涂层。

使用丝材和棒材的一个很大的优势是，熔化颗粒的尺寸基本上是一致的，因此，涂层中层状的扁平粒子比用粉末喷涂更均匀。但是，由于电弧喷涂或者火焰喷涂制备的涂层相对要疏松一些，这个优势被大幅度地削弱了。目前而言，粉末仍然是热喷涂最广泛使用的喷涂材料，因此本章也主要集中在有关粉末制备方法的介绍上。

喷涂涂层的特性是可以由一些与涂层应用相关的特定的参数来表征的，如耐磨性、耐热性、电阻率等，这些性能都强烈地依赖于粉末材料和喷涂过程。喷涂过程包括粉末颗粒在焰流中飞行并撞击在基体上的过程，在这些过程中由于会发生物质的烧损、氧化、快速凝固、冷却及其他现象，原始材料的性能可能会改变。因此，在选择喷涂用粉末材料时候，应明智地考虑到它们在喷涂过程中可能面临的所有的变化，也甚至于可以利用这种沉积过程来创造高的附加值，实现“智能化”的制备过程，也就是使涂层具有特殊的优异性能。举例来说，在薄膜沉积领域，Veprek 1999 年提出的，采用等离子体增强化学气相沉积方法在非晶基体上（如 Si_3N_4）制备由纳米相（如 TiN）增强的纳米复合材料的概念，结果表明，这种薄膜的硬度大于任一种合成的氮化物、碳化物或类金刚石的薄膜或涂层。另外一个在热喷涂领域“智能化”的例子是利用粉末高温下的自放热反应制备的自粘结涂层（这种自放热反应粉末如 Ni 和 Al 混合物），这样的反应有利于加热基体与喷涂颗粒界面，促进涂层与基体的结合。研究新型的智能材料将是粉末工程师的任务之一。

由于粉末的性质显著影响最终涂层的质量，因此必须仔细地对它们进行检测。粉末的性质可以被粗分为物理性质和化学性质，物理方面的性质包括以下：

- 粒度；
- 外部和内部的形貌；
- 松装密度和流动性；
- 热性能，如差热分析（DTA）和热重分析（TGA）。

化学键是最重要的基本化学性质，化学键的类型决定了薄膜材料和涂层材料的许多重要特性：

- 离子键结合多出现于化学稳定和惰性材料中，如 Al_2O_3和 ZrO_2；
- 共价键结合多出现于韧性好的材料中，如金刚石，SiC 和 Si_3N_4；
- 金属键结合多出现于结构致密且韧性好的材料中，如许多金属（如 Ti 和 Ta），一些碳化物（如 WC 和 TiC）和氮化物（如 TaN 和 CrN）。

此外，下列的化学性质对涂层的质量有决定性影响：

- 化学成分；
- 相组成；
- 成分分布。

热喷涂材料还包括喷涂用遮蔽材料和封孔剂，这些材料将在包括前处理和后处理的章节中给予介绍。

1.1 粉末制造方法

热喷涂中目前使用的主要有如下几类粉末（其中的百分数为质量分数）：

- 纯金属，如 钼粉或者镍粉；
- 合金粉末，如 Ni + 16% Cr + 3.5% B + 3.5% Si + 4.5% Fe + 1% C 自熔合金；
- 氧化物陶瓷，如 Al_2O_3；
- 复合氧化物，如 ZrO_2 + 8% Y_2O_3；
- 包覆型[㊀]金属陶瓷[㊁]，如石墨 - 20% Ni；
- 团聚型[㊂]金属陶瓷，如 WC + 12% Co；
- 碳化物，如 Cr_2C_3；
- 包覆型高分子材料复合物[㊃]，如 AlSi + 47% 聚酰亚胺 和 6% 有机粘接剂。

粉末可以通过气体或者悬浮液载入送进喷涂焰流（或射流），当使用悬浮液时可以喷涂非常细小的颗粒，因此在制备纳米结构[㊄]涂层时候很有用。

工业规模的制粉方法取决于所使用的材料，表 1-1 列出了本书将要介绍的粉末制备方

㊀ 包覆层是指材料的表层。

㊁ 金属陶瓷指的是金属与陶瓷的复合物。

㊂ 团聚是指颗粒状材料的聚合。

㊃ 复合物是指不同种类材料的复合，如，金属与聚合物，陶瓷与聚合物或者陶瓷与金属。

㊄ 纳米结构定义为尺寸小于 100nm。

法，表中的介绍并不是力图全部展示这些方法，更多的是为了说明工业界所流行的一些方法，感兴趣的读者可以在更专业的综述中找到更多的信息，如：Johnson（1987）或者Kushner等（1988）。

表1-1 不同材料的粉末的制备方法

金属和合金	陶　瓷	复合包覆	复合团聚
真空雾化、惰性气体雾化、空气雾化或水雾化	熔炼破碎或烧结破碎	化学包覆	喷雾干燥
熔炼破碎或烧结破碎	喷雾干燥	疏松包覆	自蔓延高温合成
机械熔合	自蔓延高温合成溶胶-凝胶法气相方法	机械熔合	机械熔合

最常用的粉末制备方法是喷雾干燥，它通过使用有机粘接剂可以将任何材质的小颗粒粘合起来形成大的球形团聚颗粒。但是，喷雾干燥并不是一个便宜的制备粉末的方法，因为相应装置的购买，相关工艺参数的优化，或者委托专业的公司进行开发都是比较昂贵的。为了节省时间和金钱，可以通过在喷涂中直接混合不同的粉末以实现成分的改变，但这种混合方法需要仔细，并且要特别注意，避免异种材料的粉末在进入喷枪或者在焰流中出现分离。

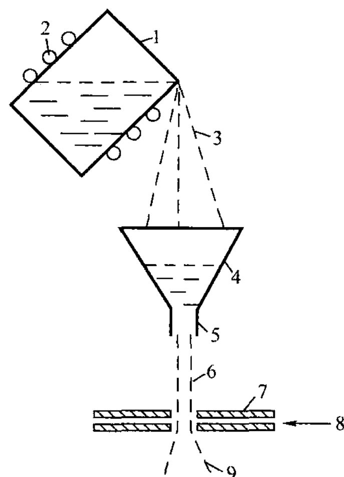


图1-2 金属雾化过程示意图
1—加热器 2—感应加热线圈 3—熔融金属 4—漏斗 5—出口 6—液态金属 7—喷嘴 8—雾化气体或液体 9—金属颗粒

1.1.1 雾化

雾化主要用于制造金属和合金粉末，在典型的雾化过程（图1-2）中，材料在金属感应加热器（1、2）中被加热，熔化液体倒入加热的漏斗，漏斗具有标准的出口尺寸，液体流进喷嘴，同时高压气体也被引入喷嘴内，雾化的环境通常是气体或者水，在自由下落过程中，金属凝固形成小的粉末颗粒。表1-2列举了影响雾化过程的最重要的工艺参数。

表1-2 影响雾化过程的最重要的工艺参数

工艺要素	参　数
氛围	加热器内 雾化塔内
熔化金属及合金	化学成分 物理参数，如粘度、表面张力、熔点与沸点的差 漏斗出口直径 熔化液体流动速度
雾化介质	气体或液体 压力 流速 粘度

（续）

工艺要素	参数
喷嘴	直径 角度 熔化金属从漏斗至喷嘴的下坠距离
雾化塔	高度 冷却介质

有些应用场合要求粉末几乎不含氧，粉末中氧化物的含量由下列工艺参数决定（根据Meinhardt特等，1990），这些参数决定了什么样的粉末最纯或者最不纯：

- 熔化室的气体氛围：真空、惰性气体、空气。
- 雾化介质：气、水
- 雾化塔内的冷却介质：气、水。

惰性气体和真空雾化常常用于制造高纯度的金属间化合物粉末，如 Ni_3Ti、Ti_3Al 或者 FeAl（Gorham先进材料研究所，1990）。冷却介质会影响雾化颗粒的几何外形，水雾化的粉末颗粒经常是不规则的，而气雾化粉末颗粒则可以是理想的球形，或者带有小颗粒的球形颗粒，或者是圆形颗粒，如图1-3所示。

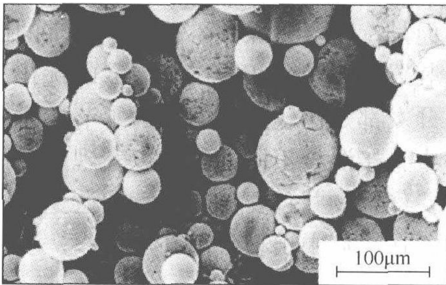


图1-3 成分为Ni+16Cr+4.5Fe+3.5B+3.5Si+1C（质量比）自熔合金粉末的扫描电镜（二次电子）图像

复印得到Zenon Babiak博士（德国多特蒙德大学退休）的允许

冷却介质在一定程度上决定了粉末颗粒的相组成，气冷却时冷却速度会慢一些（$10^{-1}\sim10^{-2}$K/s），而水冷会产生高得多的冷却速度（$10\sim10^{4}$K/s），这可能会促使一些非稳定相或者析出物形成。表1-3列出了一些商业化的雾化粉末，这些雾化粉末几乎没有内在的孔隙，自身的球形使得它们具有非常优异的流动性能。

表1-3 典型的惰性气体雾化、气雾化和水雾化的商业粉末

粉末类型	化学成分（质量分数，%）	应用范围①	雾化介质	颗粒尺寸/μm	牌号
钴基合金	Co+32Ni+21Cr+8Al+0.5Y	高温腐蚀；TBC连接层	惰性气体	-45/μm+10	CO—210—24
镍基合金	Ni+22Cr+10Al+1Y	粘结层	气	-106/μm+56	Amdry 962②
	Ni+(18~21)Cr	粘结层	水	-45/μm+22	Amperit③ 250.1

①TBC，热障涂层。

②Amdry，苏尔寿美科（Wohlen，瑞士）公司制造的粉末。

③Amperit，斯泰克（Goslar，德国）公司制造的粉末。

1.1.2 烧结或熔炼

氧化物、碳化物和金属陶瓷粉末可以采用烧结或者熔炼方法制造，制造出来的粉末形状是不规则的块状，这使得它们的流动性变差。为了提高流动性能，可以在火焰或者等离子弧中对它们进行球化处理，但球化处理的参数需要仔细地进行优化，以避免粉末内部形成不必

要的孔隙（Klima 和 Kotalik，1997）。

这里将通过氧化铬和碳化钨的例子对典型的熔炼或者烧结粉末进行说明。

1. 氧化铬

制造氧化铬粉末的原始材料是从铬铁矿中化学提取的细小绿色颜料，颜料中包含了许多亚微米颗粒，颜料可以在电弧炉中（Kushner 等，1988；Beczkowiak 和 Mundinger，1989）熔炼 10～20h。然后，把熔炼的氧化铬块去除硬的外壳后打碎，最后，用粉碎机和磨料机将打碎的原料磨成更细的颗粒。熔炼在高于材料熔点 T_m（氧化铬的 T_m 为 2710K）的温度下进行，烧结则是在约为 $0.7T_m$ 的温度下进行，图 1-4 显示了一种典型的，商业化的熔炼和破碎的氧化铬粉末。

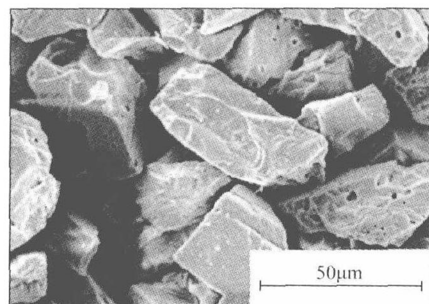


图 1-4　商业化的熔炼破碎氧化铬粉末的扫描电镜（二次电子）图像（Pawlowski，等，1993）
复印得到 DVS 的允许，原图来源于 Pawlowski et al. 在 TS93，DVS-Berichte Band，DVS，Dusseldorf，Germany，132-138 页

采用这种方法制备的粉末通常都是致密成块的，氧化铬粉末同样可以通过烧结或者喷雾干燥的方法来制备，如果要求喷涂涂层不能含有金属铬的夹杂，后者更值得推荐。在烧结或者熔炼过程中的高温处理可能会把材料还原成低价态的氧化物或者是金属铬：



$$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+} \rightarrow Cr^{0} \quad (1.1)$$

金属铬可以通过酸洗去除。另外，也可以采用合适的热处理手段得到结晶态的氧化铬粉末，即，粉末颗粒都是由小的结晶颗粒组成，这种粉末是 Praxair ST（Indianapolis，USA）公司研发的。

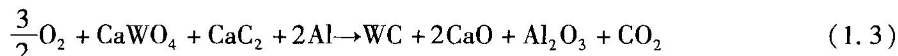
2. 钴包碳化物

钴包碳化物可以采用下列方法将钨碳化后生成（Eschnauer 和 Kilp，1977；Houck，1981）。

- 细小的钴和碳粉末在 1673～1973K 温度范围内进行的固相反应，但对于热喷涂来说这种方法所制备出来的粉末过于细小。
- 铝热反应，同时也被称为溶媒处理，对于生产碳化钨来说，采用铝热剂的放热反应将如 $CaWO_4$，$FeWO_4$或 Fe（Mn）WO_4的钨矿石转化成含 6.13%（质量分数，下同）的结晶碳化钨，涉及的反应如下所示：



$$3Fe_3O_4 + 8Al \rightarrow 9Fe + 4Al_2O_3 \quad (1.2)$$



$$\frac{3}{2}O_2 + CaWO_4 + CaC_2 + 2Al \rightarrow WC + 2CaO + Al_2O_3 + CO_2 \quad (1.3)$$

- 第一个反应大约在 1070K 时开始，而第二个反应发生的温度在 2720～3270K 之间，冷却后，结晶体含有 65% 左右的 WC，余量为铁和多出来的铝。用酸过滤后可得到 Fe 含量少于 2% 的 WC。
- 然后在石墨坩埚中将含钨的材料（粉末、丝材等）用电阻碳熔融的方法形成含有大约 3.9% 碳的铸态的 $WC\text{-}W_2C$。
- 制备碳化物的下一个步骤是粉碎材料，并将粉末过筛，以获得合适尺寸的粉末颗粒。
- 最后的步骤是将制得的碳化物粉末用有机粘接剂与钴按照 12%～20% 的比例混合后

在惰性气氛或还原性气氛下进行烧结（Schwier，1985；Simm 和 Steine，1985）。

图 1-5 显示了采用烧结破碎制备的 WC-CoCr 金属陶瓷粉末，这种粉末有较多的内部孔隙。

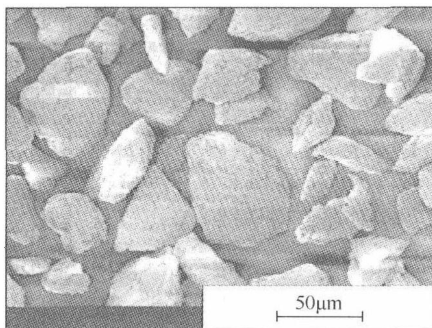


图 1-5 表 1-4 中所示的商业化 WC-CoCr 金属陶瓷粉末（Colin 等，2001）的扫描电镜（二次电子像）

表 1-4 列出了典型的商业化的烧结、熔炼、破碎粉末。

表 1-4 典型的商业化烧结、熔炼和破碎粉末

粉末类型	成 分	应 用	制造方法	粒径/μm	牌 号
纯氧化物	$99.5Cr_2O_3$	耐磨	熔炼破碎	-45 +22	Amperit 704.0
复合氧化物	$Al_2O_3+(12-14)TiO_2+0.5SiO_2$	耐磨	熔炼破碎	-30 +5	Amdry 6224
金属陶瓷	WC +10Co +4Cr	耐磨	烧结破碎	-45 +11	Amdry 5843

1.1.3 喷雾干燥

喷雾干燥的技术（也可称为团聚造粒）可以对多种材料进行团聚处理，喷雾干燥已经被用于制造下列粉末。

- 金属，如 Mo（Cheney 等，1975；Houck，1981）。
- 氧化物和复合氧化物，如 $Cr_2O_3+TiO_2$（Kim 等，2001）或 $ZnO+Al_2O_3$（Tului 等，2003）。
- 氮化物和氮化物复合氧化物，如 $Si_3N_4+Al_2O_3+Y_2O_3$（Thiel 等，1996）。
- 金属陶瓷，如 TiC + Ni 或 WC + Co（Vuoristo 等，1996）。

最近，喷雾干燥已经被用于超细粉末团聚制粉，以喷涂力学性能优异的纳米结构涂层（Kear，1997）。

1. 喷雾造粒的原理

喷雾干燥器装置如图 1-6 所示。喷雾造粒过程为：先将含分散的超细粉末前驱液、有机粘接剂和水的浆料引入，泵 2 将浆料送入离心雾化器 1 或者雾化喷嘴 11 中。雾化的浆料在洁净的热气流（大多数情况下是空气）中被干燥，液滴在干燥室 6 内飞行的过程中，水分被蒸发，空气在旋风筒 9 中清洁后重新进入空气加热器 4，固化好的粉末颗粒在粉末收集器 8 中收集。

典型的工业喷雾造粒机如图 1-7 所示。

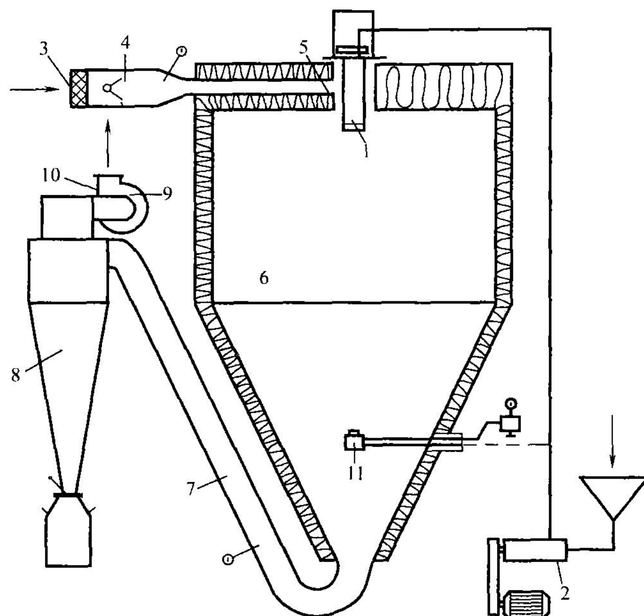


图 1-6　喷雾干燥器装置图

1—离心雾化器　2—送料泵　3—空气滤筒　4—空气加热器　5—气体分离器　6—干燥室　7—输送管　8—粉末收集器　9—旋风筒　10—出气管　11—雾化喷嘴

喷雾干燥制备粉末可以分为以下几个步骤（Masters，1985）：

- 浆料制备；
- 雾化浆料；
- 浆料-空气接触（混合和流动）；
- 喷雾液滴的干燥（水分和挥发物质的蒸发）；
- 干燥粉末的分离（不在本书介绍范围）；
- 粉末的致密化（干燥后的可选工艺）。

2. 浆料的准备

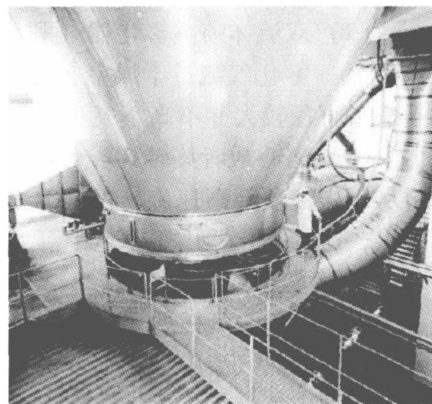


图 1-7　典型的工业用喷雾造粒机

复印得到丹麦哥本哈根 Ole Poulsen，APV A/s 公司的许可

绝大多数喷雾干燥的粉末是水基的浆料，其他浆料的介绍可参见 Masters（1985）的著作。浆料的准备过程，开始是将细小的前驱体分散在水中，加入粘接剂使其干燥后能团聚在一起，它必须是在液体中可溶解或者是可分散的，这样才能使形成的浆料干燥后在被团聚材料表面形成一层壳。经常所使用的是下列有机粘接剂（其质量分数占干燥粉末的2%～5%）：

- 聚乙烯（聚乙烯醇）；
- 甲基纤维素或羧甲基纤维素；
- 聚乙二醇；
- 丙烯酸酯，苯乙烯共聚物。

浆料中其他组分具有如下功能：

• 增塑剂，如甘油，抑制粘接剂的脆断；

• 反絮凝剂，如钼酸钠，抑制前驱体的凝聚；

• 润湿剂（肥皂）和悬浮剂（羧甲基纤维素钠），有助于保持前驱体的悬浮状态。

固体物含量是浆料重要的性能参数之一，高的固体含量意味着更少的水在飞行过程中被蒸发干燥，出粉量更高。浆料中固体物含量一般在50%~80%（质量分数）之间。

应该检测浆料的如下特性（Lukasiewicz，1989）：

• 浆料的密度和泡沫的含量，密度是指浆料的净质量除以实际的体积，泡沫量是实际密度与理论密度的差异；

• 固态物质量含量，测量固态物含量时，将浆料加热至足够高的温度，去除水分和有机物；

• 浆料的粘度，采用粘度计测量，通常值在 η =0.002~0.5Pa·s 的范围内。

3. 雾化

雾化，如同 Master（1985）所强调的一样，它并不是在原子或分子层面的特殊技术，更多的是将液体材料破碎成大量单独的颗粒后形成喷雾的一种技术。每立方米液体可形成大约 2×10^{12} 颗直径为100μm的液滴，雾化过程中所需的能量源于离心力、压力、动量或声波效应，目前工业化的雾化器主要有如下类型（Masters，1985；Book，2001）。

（1）喷泉喷嘴或压力喷嘴型雾化器（利用压力） 在这种雾化器中，压力作用下的浆料从干燥室的底部喷出，压力可高达 68MPa。这种方法被用于制造大的直径约在 150~300μm 范围内的颗粒。干燥室高但直径相对较小（个高型）。

（2）双流体喷嘴雾化器（利用动能） 在这种雾化器中，作用在浆料上的压力要小于0.7MPa，雾化气流过干燥室底部的喷头，这类雾化器常用于制造细小和中等大小的粗颗粒。干燥室直径较大并不高（宽型）。

（3）离心或者旋转式雾化器（利用离心力） 这类雾化器中，在离心力的作用下，浆料从干燥室顶部高速旋转的盘（转速度可达 35000r/min，转盘边缘的线速度可达 300m/s）甩出，这种雾化器用于制造中等大小的粗颗粒，颗粒尺寸在 30~100μm 之间。

4. 喷雾与空气流接触

喷雾液滴与气体的混合过程决定了单个液滴干燥的时间和液滴中水分去除的程度。在注入干燥室的热气流中去除水分，其过程可以按两个途径进行。

• 同向气流是指进气口靠近雾化装置，热气流的方向与喷雾方向一致的情况。在这种结构下，所有喷出的液滴进入与温度最高的热气接触，在液滴飞行初始阶段便很快被干燥，这使得蒸发时间变得很短，但同时也由于蒸发强度较高而形成多孔的颗粒，如图 1-8 和图 1-9 所示，更多工艺参数参见表 1-5，旋转雾化器常用同向气流干燥。

• 反向气流结构是指气体入口在干燥室的另外一面，在这种情况下，喷雾颗粒在刚开始飞行时遇到的是较冷、湿度较大的气体，最后才是最热的气体。由于颗粒表面可以达到很高的温度，所用的有机粘接剂应该是对温度不敏感的，反向气流是喷嘴雾化器最主要的形式。

• 混合气流是上述两种方式的混合。它通常用于喷嘴位于干燥室底部而干燥气体入口在顶部的喷泉型喷雾器中（图 1-6 中 11）。喷雾开始是与气流反方向的，然后静止，然后开始下坠（同向气流）。混合气流情况用于小型实验室或者操作线（Lukasiewicz，1989）。

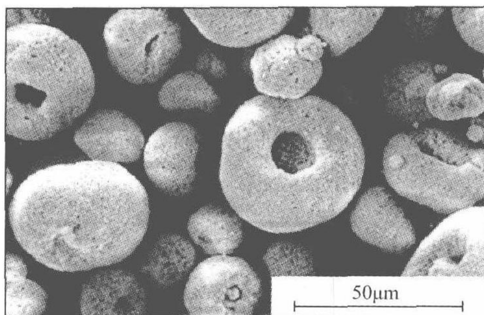


图 1-8 喷雾干燥 $Cr_2O_3+SiO_2$ 颗粒的二次电子扫描像

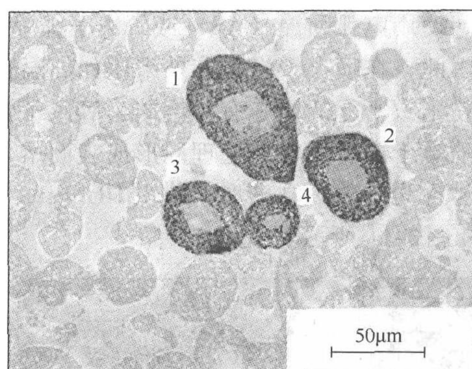


图 1-9 图 1-8 所示粉末的截面光镜照片

孔隙率为：1—22.8% 2—26.6% 3—26.7% 4—21.5%

所选择的雾化器和气流类型对于喷雾干燥法制备的粉末的尺寸和形貌起主要作用，表 1-5 显示了为耐磨涂层和光学功能涂层新开发的粉末制备参数。

表 1-5 采用喷雾干燥法研发新型粉末的工艺参数

粉末化学成分（质量分数,%）	$Cr_2O_3+SiO_2$	ZnO+（3 或 22）Al_2O_3
应用	耐磨涂层	光学功能涂层
浆料成分	水 + Cr_2O_3 颜料 + SiO_2 + 聚乙烯醇	水 + ZnO + Al_2O_3 + 分散剂 + 粘接剂①
雾化方式	转盘，转速 31，000r/min	喷嘴
喷雾-气接触	同向气流 入口温度，513K 出口温度，393K	入口温度，523K 出口温度，423K
粉末致密化	等离子弧	1573K 下热处理 6h
参考文献	Bartnik 等，1992	Tului 等，2003

①ZnO 和 Al_2O_3 前驱体尺寸为 0.5 ~ 1.0μm。

5. 喷雾干燥过程（水分去除）

单个液滴的水分蒸发分两阶段进行（Masters，1985）。

● 初始阶段，液滴内有足够的水分弥补表面的脱水，水分从液滴内部不断向外扩散，使得水分的蒸发速率保持不变。这一阶段通常被称为稳定蒸发阶段。当湿度很低的时候，在液滴的表面形成一层干壳。

● 最后，水分蒸发量取决于水分扩散通过干壳的速度。这一阶段的蒸发被称为减速蒸发阶段。

形成空心粉末的机理之一（见图 1-9），就是由于水分的蒸发速率大于液滴向内的凝固速度，直至蒸发过程结束，形成空洞。

6. 颗粒的致密化

由于喷雾干燥的粉末或多或少都有孔隙，这将影响到它们在焰流中的加热或者传输过程（Hurevich 等，2002）。在实际工业应用中，与致密的粉末相比，这种粉末需要有更高的功率，这也就意味着：

● 使用火焰喷涂（FS）或者高速火焰（HVOF）喷涂时，需要更大流量的燃气和氧气；

• 使用电弧喷涂（AS）或等离子弧喷涂（APS）时，需要更多的电能。

因此，在喷雾干燥工艺外采用如高温致密化这种附加步骤，从经济因素的角度是很重要的。粉末致密化的措施有：烧结、等离子弧、高频等离子弧。

喷雾干燥后的粉末处理后形成表面熔化（炉中加热）、内部多孔的粉末，这种粉末有时候也被称为均匀炉制球形粉末（HOSPs）。经过等离子弧致密化的氧化铬-氧化硅粉末如图1-10和图1-11所示。

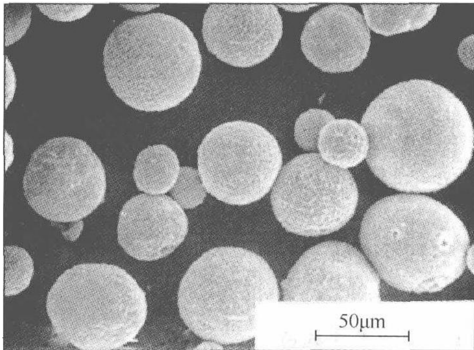


图1-10 等离子弧致密化的 $Cr_2O_3+5\%SiO_2$（质量分数）粉末的二次电子扫描像（初始粉末如图1-8所示）

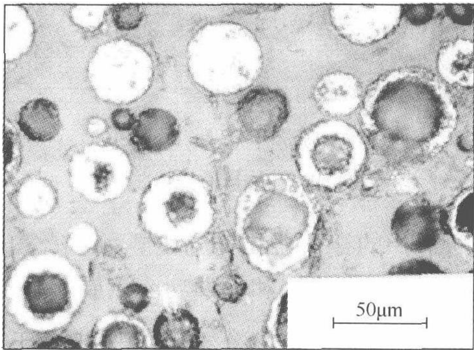


图1-11 等离子弧致密化的 $Cr_2O_3+5\%SiO_2$（质量分数）粉末截面的光学显微照片（亮场）（初始粉末截面如图1-9所示）

高温致密化不仅改变粉末颗粒的形状，而且可能产生新的相，比如，由ZnO和 Al_2O_3 前驱体喷雾干燥的粉末，经过1573K高温处理6h后，出现了尖晶石相 $ZnAl_2O_4$（见表1-5）。表1-6显示了一些典型的喷雾干燥的商业化粉末。新型涂层的发展经常需要新的喷涂材料，这时候可以采用实验室规模的喷雾干燥设备来制造小批量的粉末。尽管开发新的粉末前都需要花时间掌握喷雾干燥流程，优化浆料的成分，但是这些工作通常是值得做的。一个很好的例子是表1-5所示的Tului开发的 $ZnO+Al_2O_3$ 基的光学功能涂层。

表1-6 典型的喷雾干燥的粉末

粉末类型	应用	化学成分（质量分数,%）	制造方法	颗粒尺寸/μm	商业牌号	制造商
氧化物	生物活性涂层	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$	喷雾干燥	见图1-22	—	Tomita（日本）
金属陶瓷	耐磨涂层	WC+12Co	喷雾干燥，等离子弧致密化	-53～+10	JK 7112	Deloro（德国）
		Cr_3C_2+25NiCr	喷雾干燥，致密化	-53～+10	JK 7184	Stellite（德国）

1.1.4 包覆

粉末包覆为制备金属陶瓷和复合粉末提供了另外一种可能，对于下列情况来说，在芯核上包覆另外一层是很有用处的：

• 必须保护芯核材料以防止喷涂过程发生化学变化，如氧化或脱碳。包覆粉末的例子

有：钴包覆的碳化钨，或者镍包覆的石墨内核。

● 通过放热反应提高结合强度，这类的例子如镍包覆铝的芯核，这些组分进行如下反应（Clegg 等，1973）。



$$Ni + Al \xrightarrow{923K} NiAl + (117 \sim 284)\,kJ/mol \tag{1.4}$$

● 在陶瓷颗粒芯核上包覆金属层，可以提高陶瓷粉末的润湿性和流动性（Lugscheider 等，1991）。

图 1-12 显示了粉末可能的包覆形态。

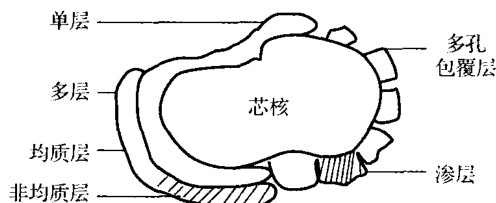


图 1-12　粉末可能的包覆形态示意图（根据 Lugscheider 等，1991）
复印得到瑞士洛桑 Terolab Surface 集团 E. Lugscheider 的许可

根据包覆工艺中相的不同，包覆粉末制备技术可以分为：固相包覆、液相包覆、气相包覆。

另外一方面，也可以根据包覆层的形貌分为：致密包覆，包括大部分上述包覆工艺；疏松包覆。

1. 固相包覆

固相包覆指的是 1.1.5 节详细论述的机械合金化过程，必须考虑下述几个方面的因素（Lugscheider 等，1991）：

● 芯核材料要在如机械研磨的合金化过程中足够牢固，如石墨芯核就不行。

● 芯核材料和包覆材料的比例需要经过精确计算，如果包覆材料不够，芯核材料将被压碎，过多的包覆材料将妨碍包覆过程。

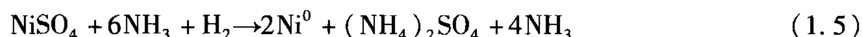
这类包覆工艺曾被用于制备铝芯或者氧化铁和氧化铬芯核，包覆的氧化物粉末用于磁记录。

2. 液相包覆

液相包覆工艺是常用的包覆工艺，可以包覆很多材料。最常见的液相包覆工艺有（Lugscheider 等，1992）：化学沉淀、电镀层、涂装（疏松包覆）。

化学沉淀法基于无电流作用下金属盐溶液的还原反应，最主要的化学析出工艺是氢还原粉末包覆（HYPEPOC）工艺，在这个工艺中，芯核材料在水溶金属的盐溶液中被机械搅拌分散，金属在高温（温度最高可达 523K）下被通入的氢气（压力约 4MPa）所还原。一个特殊的例子是 Mo 的包覆，钼盐需要加热到 1270K 的温度才被还原。

沉淀发生于高压釜内，有时候，反应物中加入氨水，如硫酸镍的最后反应可能是：



$$NiSO_4 + 6NH_3 + H_2 \rightarrow 2Ni^0 + (NH_4)_2SO_4 + 4NH_3 \tag{1.5}$$

从技术角度来看，能在不同芯核材料上包覆金属层是最重要的，一些金属形成包覆层要比另外一些金属更为容易，如图 1-13 所示。

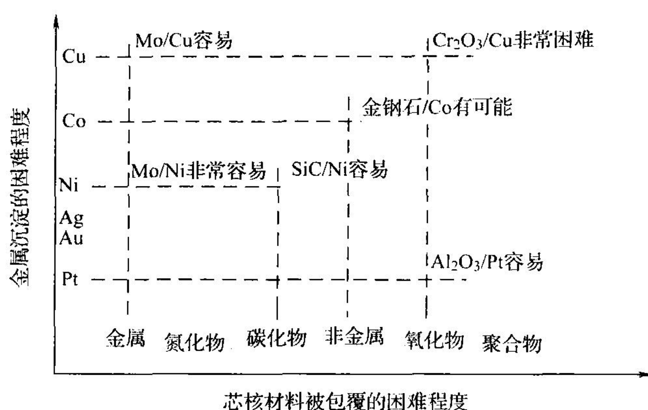


图 1-13 在不同芯核材料上采用 HYPEREPOC 工艺包覆金属层的可能性

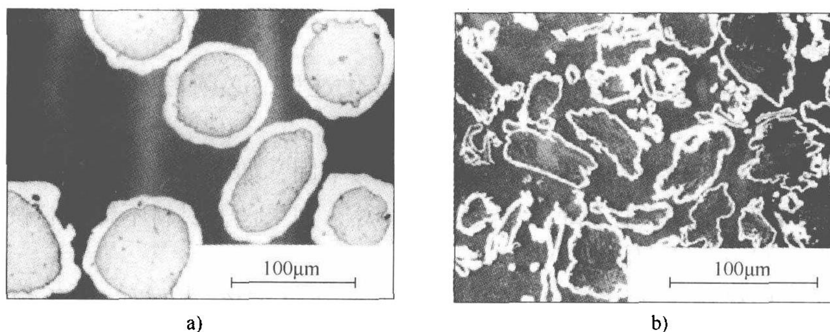
（根据 Herbst 和 Lugscheider，1996）

复印得到瑞士洛桑 Terolab Surface Group 的 E. Lugscheider 的允许

必要时，可用表面活化剂或者催化金属（Pt、Pd）对芯核进行前处理以活化芯核，这将增加颗粒表面的还原能力，芯核材料的尺寸可以从几十微米到上百微米。

还原反应可以使用下列金属盐：硫酸盐［见式（1.5）］、硝酸盐、醋酸盐、碳酸盐、氰化物、有机金属盐。

包覆层通常有几个微米厚，可以通过多次还原反应增加厚度，典型的包覆 Ni/Al 和 Ni/石墨粉末如图 1-14 所示。



a) b)

图 1-14 镍沉淀制备的粉末

a）芯核材料为铝 b）芯核材料为石墨

复印得到 Sherritt Inc. 公司（前身为加拿大 Sherritt Gordon Ltd. Fort Saskatchewan 公司）的允许

3. 电镀包覆

在直流电流的作用下，可以在阴极上沉积很多材料，假定包覆材料做阳极连接并且在金属盐中溶解，在平面上金属包覆层最厚可以到 2000μm。在粉末表面的包覆层是海绵状疏松多孔的（见图 1-12），这是由于不规则颗粒周围环绕的电场的不均匀导致的。

4. 涂装（疏松包覆）

涂装包覆工艺是将细小颗粒与粘接剂（如环氧树脂或者酚醛清漆）混合，再与芯核材料机械混合后晾干。有时候可直接将最后混合物压成块，风干后马上破碎并过筛得到所需要的尺寸大小。清漆在热喷涂过程中会被烧掉，Ni 核上包覆 Al 就是这样一种例子（表 1-7）。

表1-7 包覆法制备的典型商业化粉末

粉末类型	化学成分（质量分数,%）	应　用	制备方法	颗粒大小/μm	商业牌号
合金	Ni +5Al	粘结层	化学沉淀 Ni，致密包覆	-104 ~ +45	Praxair NI-109
金属陶瓷	WC +20Co	耐磨层	疏松包覆 Ni	-90 ~ +45	Amperit 282. 2
			致密包覆 Co	-45 ~ +5	Amperit 533. 2

5. 气相包覆

可以通过下列两种主要的工艺，将包覆层通过气相沉积到粉末上：

- 化学气相沉积（CVD）或者它的改进方法，如等离子体增强化学气相沉积（PECVD）；
- 物理气相沉积（PVD）。

（1）CVD 和 PECVD 包覆　可以采用如下工艺进行 CVD 包覆：

- 热化学沉积；
- 等离子体增强化学气相沉积；
- 激光辅助化学气相沉积（LCVD）；
- 金属有机物化学气相沉积（MOCVD）。

目前最流行的方法还是 CVD 和 PECVD 技术，CVD 的沉积温度 $T_d = 800 \sim 1500K$，甚至更高，在这些温度下，包覆层材料可以是热解、高温分解或还原反应等化学反应的产物。芯核材料必须能在这样高温下保持稳定。在流化床内采用沉积包覆的方法可以得到均匀厚度的包覆层。

PECVD 包覆工艺涉及在压力约为 0. 1Pa 下放电反应产生低温等离子体。包覆层源于温度低很多的等离子环境内的化学反应。比如，CVD 制备 Si_3N_4包覆层的温度为 $T_d = 1170K$，但 PECVD 制备温度为 $T_d = 570$ ，这就使得几乎大部分材料可以进行沉积。一个根本的问题是为了保持流化床的稳定性，需要大量流化气体，这对于小于 5μm 的粉末颗粒是非常困难的（Lugscheider 等，1991）。

（2）PVD 包覆　PVD 包覆可以通过蒸发、溅射、离子束沉积或者如脉冲激光沉积的激光烧蚀方法来实现。芯核材料要抗得住约为 10^{-6}hPa 的真空和高达 1000K 的温度。对于 PVD 包覆的粉末，需要避免快速抽真空时候的回流，否则，泵容易被粉末污染。粉末上均匀的包覆层可以通过颗粒在带有沉积物的气流中翻腾实现。一个类似的例子是在平均尺寸 142μm 的 SiC 粉末上包覆 0. 5 ~ 1. 0μm 厚的铜膜（Wang 等，1997）。表 1-7 显示了典型的商业化的包覆粉末。

1.1.5 机械合金化

机械合金化，也称为机械熔合，是一种新的用于制造小批量的粉末的试验方法，可用于下列粉末：

- 合金；
- 金属陶瓷和复合材料包覆；
- 金属陶瓷和复合材料团聚。

包覆的粉末是一种疏松的包覆，而团聚粉末与喷雾干燥的粉末类似。同样有可能得到独特的层状形貌的团聚粉末（图 1-15）。

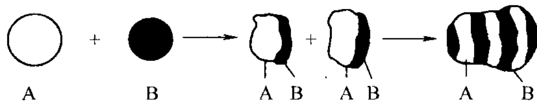


图 1-15 由初始的 A 粉末和 B 粉末制备的层状形貌的机械合金化粉末（最右边）（Chen 等，1992）

复印得到 ASM International 的允许，在 13 届 ITSC 会议论文集（C. C. Berndt 编撰，ASM International，Materials Park，OH，USA，355-361 页）

机械合金化是一个研磨的过程，过程中磨损的能量转移成热量，使得粉末材料产生塑形变形（图 1-16）。实际上，许多种类的研磨机械可被用来进行机械合金化。在图 1-16 所示中，被研磨的粉末置于圆柱形的研磨室内，半球形磨杆朝室的壁上挤压粉末。

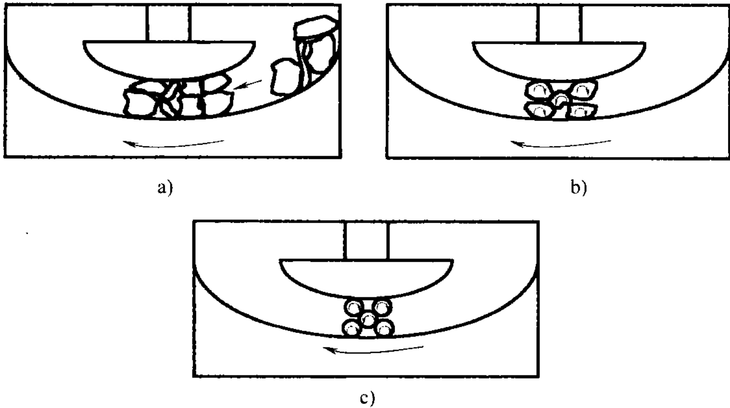


图 1-16 机械合金化过程

a）颗粒尺寸减小 b）、c）颗粒形状发生变化（Herman 等，1992）

引自 Herman 等（1992），*J. Therm. Spray Technol.*，**1**，129—135，复印得到 ASM International 的许可

机械合金化粉末的形貌取决于使用的材料和下列一些可选的参数：

- 研磨机的转速；
- 球磨时间；
- 初始粉末的尺寸；
- 不同粉末的尺寸比。

这种方法主要用于制备试验用的小批量粉末，表 1-8 列出了一些粉末制备的参数。

表 1-8 机械合金化制备新型粉末的参数

粉末化学成分	Al + 51% Al（摩尔分数）	NiCrAl + (25 ~ 75)% (ZrO_2 + 7% Y_2O_3)（质量分数）	$MoSi_2$ + 20% SiC（体积分数）
应用	抗氧化	梯度 TBC	抗氧化耐磨
原始粉末尺寸/μm	Ni：7，Al：30	NiCrAlY：-40 ~ +80，ZrO_2：-70 ~ +35	Mo：22，Si：9.5，SiC：11
研磨时间/h	15	0.5 ~ 4.0	8，之前按步骤①预磨 0.25
研磨速度/（r/min）	200 ~ 220	100 ~ 200	190，之前步骤 75
粉末形貌	层片状	团聚	疏松包覆
粉末后处理	无	等离子弧	热处理，1450K × 1h
参考文献	Chen 等，1992	Khor 和 Gu，1997	Wielage 等，2000

①初始研磨在 Ar 气环境下进行，按照 Si + 33% Mo（摩尔分数）的配比，以形成 $MoSi_2$。

1.1.6 自蔓延高温合成

自蔓延高温合成（SHS）是一种燃烧反应，反应中放热反应能维持其自身的化学反应不断增多，逐步将反应粉末转化成所需的材料（Bertuli等，1995）。反应物通常制备成棒状，在一头点燃，燃烧前端以速度 v_c 前进，在后面剩下具有恒定绝热温度（T_{ad}）的反应物（图1-17）。

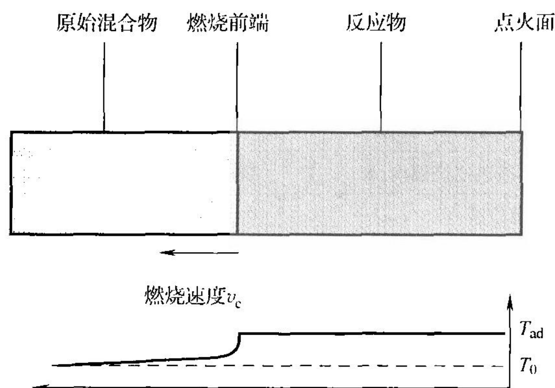


图1-17 沿反应棒的SHS燃烧反应示意图及其温度分布（根据Verma，2000）

自蔓延反应中，绝热温度可以达到4000K，燃烧前端速度 v_c = 0.1 ~ 10cm/s（Bertuli等，1995；Varma，2000）。一个成功的SHS反应设计需要满足如下条件：

- SHS涉及的反应必须是放热型的，换句话说，反应的标准生成焓 $\Delta_f H^\circ$ 必须足够负。据报道（Blatchford等，2001）SHS反应的标准焓值必须负到 $\Delta_f H^\circ = -70\text{kJ/mol}$。很适合这类反应合成的材料有：TiC（$\Delta_f H^\circ = -184\text{kJ/mol}$）和 TiB_2（$\Delta_f H^\circ = -324\text{kJ/mol}$）。Verma（2000）列出了非常适合SHS工艺的化合物有：碳化物（TiC、SiC），硼化物（TiB_2、LaB_6），硅化物（$TiSi_2$、$MoSi_2$），铝化物和钛化物（AlNi、TiNi），氮化物（NbN、Si_3N_4），氢化物（MgH_2、$ZrNiH_3$），氧化物（YBCO、$La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$）。
- 原始混合物中至少一种化合物是液相或者气相，以提高向燃烧前端的扩散速度。比如形成 $MoSi_2$ 的过程中，Mo溶解在熔融的Si中，如图1-18所示。

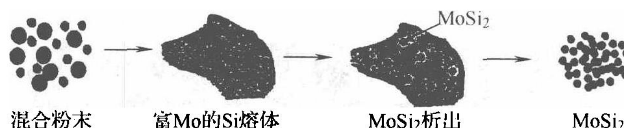


图1-18 通过自蔓延，由Mo和Si混合粉末合成 $MoSi_2$ 的不同阶段（Hidouci和Pelletier，1998）

源自Mater. Sci. Eng.，A，252，A. Hidouci和J. M. Pelletier，'Microstrucutre and mechanical properties of $MoSi_2$ coatings produced by lasre processing' 17-26，Elsevier版权（1998）

自蔓延反应的点燃可以通过外加的热源，比如：激光、电弧、加热钨丝、氧乙炔火焰。

复合粉末可以通过在初始混合物中添加非反应粉末而形成，比如，NiCr粉末加入到反应前驱物（Ti和C）中以形成金属陶瓷粉末NiCr + TiC（Bertuli等，1995）。由于燃烧合成反应非常快，只需花几秒的时间就足以完成，新的反应物呈现出均匀的微观结构（图1-19）。

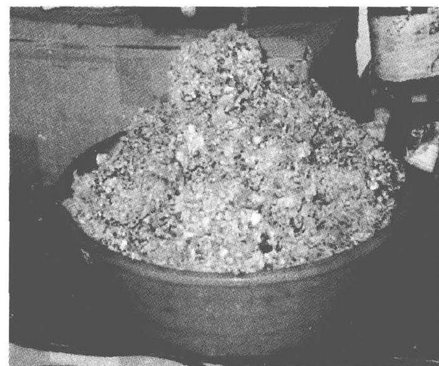


图1-19 一批采用SHS方法制备的TiN粉末

TiN粉末来自印度海德拉巴市粉末冶金和新材料研究中心（ARCI），复印得到ARCI负责人G. Sundararajan博士的许可

但是，采用这种方法所制备的复合粉末较为疏松，需要进行高温热处理，比如Ovcharenko和Solonenko（1995）应用的等离子弧球化方法，另外一种技术方案是采用激光进行后热处理（Tondu等，2000），表1-9列出了一些采用SHS方法制造的试验用粉末。

表 1-9 采用 SHS 方法制备的试验用粉末

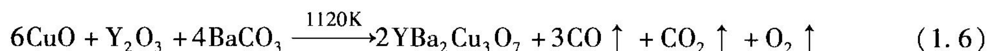
化学成分	$MoSi_2$	(Ni + 20% Cr) + 40% TiC(体积分数)	(Fe + 20% Cr) + 70% TiB_2(质量分数)
应用	耐高温腐蚀	耐磨损	
燃烧反应	$Mo + 2Si \rightarrow MoSi_2$	$Ti + C \rightarrow TiC$	$Ti + 2B \rightarrow TiB_2$
前驱体尺寸/μm	<44	Ni, Ti, Cr: <44; C: <1	B: <45; C: <1; Cr:, 180; Fe <60
绝热燃烧温度/K	1860	1720	—
燃烧速度/(cm/s)	0.38	0.18	—
参考文献	Bertuli 等，1995		Blatchford 等，2001

1.1.7 其他方法

与上述几种方法相比，其他还有很多种粉末制备的方法，但很少使用。这里选择了一些有特点的方法根据粉末形成时候的相，有如下几类：固相方法、液相方法、气相方法。

1. 固相方法

在固相法制造粉末的工艺中，相比较而言，煅烧似乎是经常使用的一种方法，煅烧意味着加热温度略低于熔点，但会产生高温下的固态化学反应。因此这种方法可以用于得到化合物的粉末，比如，从氧化铜、氧化钇和碳酸钡在 $T = 1120K$ 的温度下按照如式（1.6）合成 $YBa_2Cu_3O_7$：



$$6CuO + Y_2O_3 + 4BaCO_3 \xrightarrow{1120K} 2YBa_2Cu_3O_7 + 3CO\uparrow + CO_2\uparrow + O_2\uparrow \quad (1.6)$$

反应的副产品是氧气和一氧化碳。事实上，应该在配置粉末时候多加一些 CuO，后者比其他的氧化物在喷涂过程中更容易挥发（图 1-20）。



图 1-20 煅烧得到的 $YBa_2Cu_3O_7$ 和 CuO 粉末的截面光镜图（亮场）

煅烧得到的产物粉碎后经过 1220K 的高温热处理，筛出部分 −56 +28μm 的粉末用于等离子喷涂，如图 1-20 所示不同元素的体积比为，Y : Ba : Cu = 1.2 : 0.5 : 3.53，其中白色部分可能为 CuO（Pawlowski，1990）

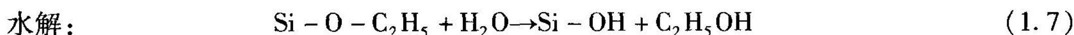
将煅烧后的产品粉碎成粉末，这种粉末通常是疏松的，在喷涂前，应该进行高温热处理。

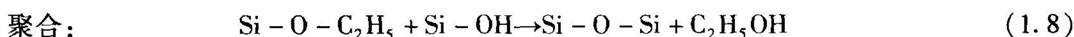
煅烧得到的 $YBa_2Cu_3O_7$ 和 CuO 粉末的截面光镜图如图 1-20 所示。

2. 液相方法

溶胶-凝胶方法就是一种代表性的液相方法，这是一种可以制造金属氧化物或者复合氧

化物系统的化学方法，它采用金属-有机物的前驱体以形成金属盐，在水溶液或者有机溶剂中，前驱体被水解，并凝结形成以M-O-M连接的金属氧化物和无机聚合物（Brinker等，1996）。最常用的溶胶-凝胶前驱体是金属的醇盐 $M(OR)_n$。以 SiO_2 粉末为例，初始的前驱体是原硅酸四乙酯（$Si(OC_2H_5)_4$），一种市售的无色溶液。通过水解和聚合两个化学反应可得到金属氧化物（Klein，1991）。


水解：
$$Si-O-C_2H_5+H_2O \rightarrow Si-OH+C_2H_5OH \quad (1.7)$$


聚合：
$$Si-O-C_2H_5+Si-OH \rightarrow Si-O-Si+C_2H_5OH \quad (1.8)$$

聚合反应的条件（机械搅拌、温度等）决定了粉末颗粒的形状和尺寸（Nelson等，1974）。制得的粉末颗粒在约400K的温度下进行干燥，然后在高于1170K的温度下进行煅烧，据报道，可用溶胶-凝胶法制备氧化物含量可控的 ZrO_2-Cr_2O_3 粉末，粒度为53～75μm（Scott和Woodhead，1982）。这种方法制备粉末的一个重要优势就是制得粉末的外形是球形。

3. 气相方法

采用这种技术制备的粉末尺寸范围通常小于100nm，可以用来制备纳米粉。气相合成是粉末制备中的第一步，然后通过团聚，通常是喷雾干燥（Kear，1997）。一般采用射频等离子弧或者微波等离子弧合成，等离子弧在辉光放电区或者后辉光区。气相合成在制备一些罕见的粉末是特别有用的，尤其是：

- 颗粒尺寸 $d_p=10\sim50nm$ 的β-SiC粉末，将气相前驱体 SiH_4 和 CH_4 粉注入氩气射频等离子弧中制得（Kameyama等，1990）。
- 亚微米 CN_x（$x\approx0.6$）粉末（图1-21），通过 CO_2 激光烧蚀石墨基体，得到的石墨蒸气与后辉光放电的氮气等离子体在一定压力（300Pa）下与气相等离子体反应生成（Alkhawwam等，1000）。

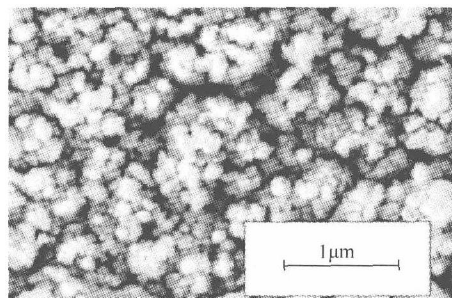


图1-21 气相法制得的 CN_x 粉末形貌

气相法很大的缺陷是粉末的产量很小。

1.2 粉末检测方法

生产厂家会对粉末进行检测，并在交付粉末的时候提供相关的检测结果。但是，总有可能出现偏差，因此强烈推荐在喷涂前进行一些粉末参数的检查。最重要的参数是：颗粒尺寸；化学成分和相组成；内部形貌和外部形貌，包括形状和内在孔隙；高温下的行为，通过DSC，DTA，和TGA测量；堆密度和流动性。

1.2.1 颗粒尺寸

由于颗粒尺寸的分析只需要使用几克粉末，典型的每批次的粉末约为几百克，因此，选有有代表性的试样是非常重要的。取样可以按照ASTM B215-04[⊖]标准中规定的那样，颗粒度分析可以使用如下方法：

⊖ 金属粉末分样标准，2004.10.1。

• 机械筛分析（ASTM B214-077[⊖]标准），这种方法对于颗粒尺寸在 $d_p > 10\mu m$，颗粒密度较大的粉末很有用处。小和轻的粉末更难筛选，但是，考虑到颗粒的二维尺寸，筛分是更实用的。

• X 射线吸收和激光散射装置，对于大量的粉末颗粒是更实际的。

• 扫描电镜分析或者光学显微镜分析，图像中颗粒数量必须足够多，以满足统计的分析，可以使用图像处理手段，对颗粒进行直接的二维分析，间接计算它们的三维尺寸。图1-22显示了用扫描电镜图片进行粉末粒度分析的例子。

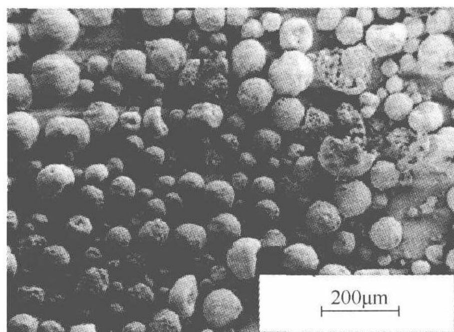


图 1-22 表 1-6 中的羟基磷灰石（HA）粉末的扫描电镜图片（二次电子像）

Allen（1981）的书介绍了更多的颗粒尺寸测量方法，每种方法应用中都具有一定的欠缺。如小颗粒团聚粉末在 X 射线衍射和激光散射进行筛分时可能会遇到问题，也有报道说（Poech 等，1993）图像分析是最准确的，但是所选择的粉末必须具有代表意义。一个好的方法是采用两种不同的方法进行测量，然后将结果进行仔细对比。如图 1-23 所示的羟基磷灰石粉末分别通过激光粒度仪测量和图像分析，对比结果显示在一种激光粒度仪下颗粒可能发生了团聚。

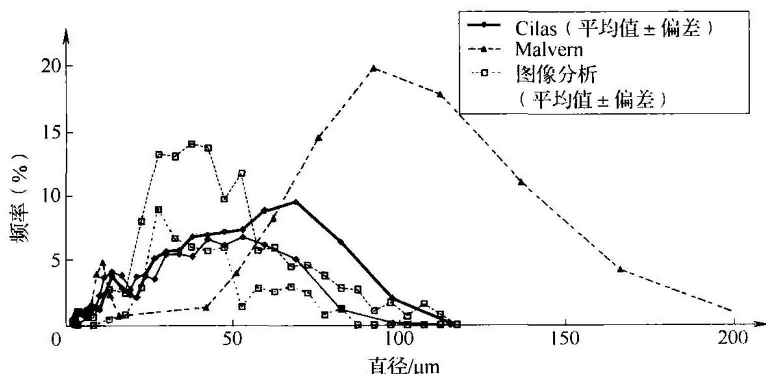


图 1-23 采用激光粒度仪（Cilas）和 Malvern 及图像分析方法测量的羟基磷灰石粉末的粒度分布

颗粒尺寸的分布经常用颗粒的平均直径来表征，一些定义的参数如下所示（Masters，1985）：

• 最高频率颗粒直径，对应于频率曲线最高处的直径。

• 算术平均直径，对应于统计颗粒直径的总和除以它们的数目。

• 中值直径 $d = 50mm$，指 50% 的颗粒尺寸小于这个值。

• 比表面积直径 d_{vs} 可以通过式（1.9）表达：

$$d_{vs} = \frac{\sum_{i=1}^{n} N_i d_i^3}{\sum_{i=1}^{n} N_i d_i^2} \tag{1.9}$$

⊖ 金属粉末颗粒的筛选法标准，2007.1.1。

式中，N 是颗粒数目的总量；N_i 是颗粒号，其直径为 d_i，一些作者采用这个参数进行累积分析，如 d_{90}（90%的粉末颗粒小于这个值），以及 d_{75} 或者 d_{10}（Pei 等，1996）。一些制造商根据德国工业标准（DIN 32529）表征颗粒尺度，另外一些则采用 ASTM 中"目"的标准，表 1-10 列出了他们的对应关系。

表 1-10 颗粒尺寸参数转换表

筛号①	颗粒尺寸/μm	DIN 号②	颗粒尺寸（筛选范围）/μm
100	150	0	-22.4 +5.6
120	125	1	-45 +22.4
140	106	2	-90 +45
200	74	3	-45 +5.6
230	63	4	-63 +16
325	44	5	-106 +32
400	37	6	-125 +45

①ASTM 标准 B214-07。

②NIN 32529。

1.2.2 化学成分和相组成

粉末使用者主要关心的是：粉末平均的化学成分、粉末颗粒的成分分布、粉末的物相。

1. 化学分析

可以采用许多分析方法来对粉末的化学成分进行分析。感应等离子光谱仪（ICPES）（Trassy 和 Mermet，1984），X 射线衍射荧光仪（XRF）（Jenkins 等，1981）和 X 射线衍射光电谱仪（XPS）是常用的方法。比如，下面的方法可以用来测量粉末化学成分，并对于有效控制前文所述的粉末制备方法是很有用的。

- ICPES 有助于分析图 1-20（Y : Ba : Cu = 1 : 2.05 : 3.53）中煅烧粉末 $Ba_2Cu_3O_x$（YBCO）的原子比，如预期一般，粉末中含有过余的铜的氧化物。
- XPS 用于确定了图 1-8 和 1-9 所示喷雾干燥 Cr_2O_3 +5% SiO_2（质量分数）粉末的原子个数比（%）：O +37.3C +8.6Cr +6.2Na +2.9Si。在这种情况下，较高的碳含量是由于表面污染造成的，XPS 经常遇到这种情况，而钠则是在制备浆料时玻璃带来的。

2. 成分分布

团聚或者包覆粉末颗粒包含不同的成分，有时候知道他们在颗粒内部或者外部的分布是否均匀是非常重要的。这个信息可以通过粉末颗粒的截面金相得到（如图 1-9 和 1-10），本书第 7 章介绍了切样所用的技术。二维成分分布（成分面扫）可以采用电子探针分析（EMPA）得到，EMPA 通常带有波长散射谱仪（WDS）（Loretto，1984）。

3. 物相分析

物相的分析可以采用熟知的 X 射线衍射分析仪（Cullity，1977）。更多关于这项技术将在第 7 章进行介绍。对于进行热处理以提高或者测试某种粉末的性能来说，XRD 尤其有用。比如，金属陶瓷粉末，表 1-6 所述的 NiCr +75% Cr_3C_2（质量分数），进行热重分析，图 1-24 显示了热重分析的结果。X 射线衍射分析粉末测试前和测试后的物相，结果如下（Saou 和 Simonin，2003）。

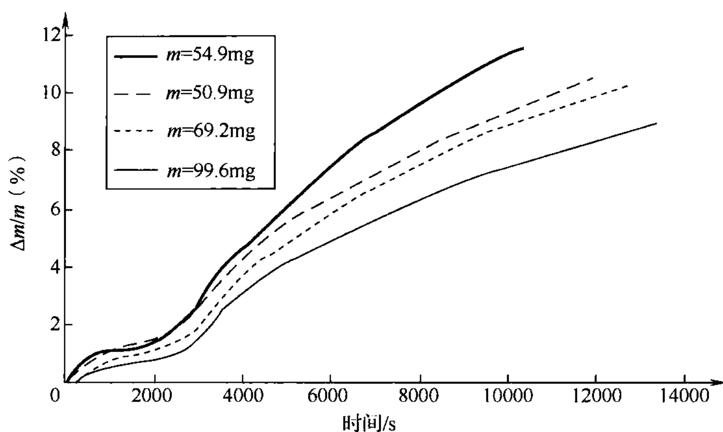


图 1-24　空气中四种 NiCr + 75% Cr_3C_2（质量分数）粉末试样在 1273K 的重量变化率-时间图（Saou 和 Simonin，2003）

- 测试前：Cr_3C_2，Cr_3Ni_2。
- 测试后：$NiCrO_3$，$NiCr_2O_4$，Cr_3C_2，Cr。

1.2.3　内在和外部形貌

对颗粒形状的仔细观察可以分辨出粉末的制备方法，外部的形貌可以通过 SEM 或者 OM（图 1-10）观察，内部形貌（孔隙）可以通过金相制样得到粉末截面来进行，如将粉末镶在树脂中，然后经过逐步的研磨和抛光（图 1-11），通过 OM 观察试样，采用图像分析手段分析孔隙率。Eschnauer 和 Kilp（1977）提出过一个粉末形状的分类，总共包括 15 种基本的形状。表 1-11 显示了本书中讨论的不同粉末制备方法对应的粉末外部和内部形貌。

表 1-11　不同粉末制备方法得到粉末的外部及内部形貌

外部的形貌		内部的形貌	
粉末颗粒	粉末制备方法	粉末颗粒	粉末制备方法
球形，表面光滑	气雾化，喷雾干燥后高温处理，溶胶-凝胶法	球形，无空洞	气雾化，溶胶凝胶法，喷涂干燥后高温热处理
球形，表面粗糙	喷雾干燥	疏松球形	喷雾干燥，机械合金化
不规则，圆柱形表面光滑	水雾化，机械合金化，自蔓延反应后高温处理	空心球形	喷雾干燥，喷雾干燥后高温热处理
不规则，圆柱形粉末表面粗糙	机械合金化，自蔓延反应	多角，块状，致密 不规则，圆柱形，致密 不规则，圆柱形，疏松	熔炼烧结 水雾化，自蔓延后高温热处理 自蔓延反应
多角块状	熔炼破碎，烧结破碎，煅烧后破碎	多角块状，疏松 致密层包覆 疏松层包覆 层片状	烧结破碎 致密包覆 疏松包覆，机械合金化 机械合金化

粉末形貌的观察并不足以判定制造方法，因为一些方法制备的粉末很相似。其他的信息也是相当有用的，如化学分析、物相分析，还有粉末的价格也是很重要的。

1.2.4　高温性能

粉末的高温性能通常需要在不同的阶段进行检查，最重要的检测手段包括：

• 热差分扫描，本书第7章对此进行了更详细的讨论。DSC可以检测被加热粉末的热焓变化，这对于检测放热或者吸热反应，如化学反应（可能是放热型或者吸热型的），结晶（放热）或者熔化（吸热）。这种方法也可以用于判定粉末材料的熔解热，DSC可用来做XRD物相分析的辅助，尤其在判别少量的物相的时候。

• 温度差分分析与DSC相似，只是检测的是温度的变化而不是热焓的变化。DTA也用于测量加热粉末的放热或吸热反应，与XRD一样在物相分析上很有用。

• 热重分析基于检测随着时间和气氛的变化粉末重量发生的变化，这些变化通常是由于粉末的分解或者是氧化。图1-24显示了NiCr+75% Cr_3C_2（质量分数）粉末的例子，粉末重量的变化是由于氧化和分解造成的。

1.2.5　堆密度和流动性

堆密度和流动性的测量已有标准，如在ASTM标准中分别对应于B212-99和B213-03标准。

密度测量是将粉末填满已标定的量杯（$25cm^3$），然后进行称重；流动性用测量50g粉末从标定的漏斗口（$d=2.54mm$）中流出的时间表示。

比如，试验用喷雾干燥粉末 Cr_2O_3 + 5% SiO_2（质量分数），堆密度（ρ_{app}）低至 $1.22g/cm^3$，只是因为粉末内部的孔隙，如图1-9所示。而由熔炼烧结制得的粉末堆密度 $\rho_{app}=2.43g/cm^3$，接近喷雾干燥粉末堆密度的两倍（Pawlowski等，1993）。

1.3　粉末送进、输送和注入

热喷涂用材料有丝材、液体悬浮液，但最多的还是粉末。喷涂丝缠绕在辊子上，通过精确控制转速来调节送丝量。液态悬浮液的送进速度通过蠕动泵或者类似的装置进行调节。粉末则由送粉器送进，送粉速率在一定程度上依赖于粉末的流动性，可以在喷涂前将粉末加热至高于373K温度以改善流动性。在这个温度下，水的蒸发会使大的结块团聚粉末分开。对于热喷涂来说，粉末经过下面一些输送方法：

• 从送粉器送出；
• 采用管路输送到喷枪；
• 注入火焰或者射流中。

1.3.1　送粉器

所有的送粉器都包含一个供粉的储粉斗（有时候是振动的），粉末通过一个小口，流到带孔的转动装置，比如星形的轮子或者圆盘上，送粉速率通过控制转速来调节。现代的送粉器可以同时送进两种粉末，如图1-25所示。

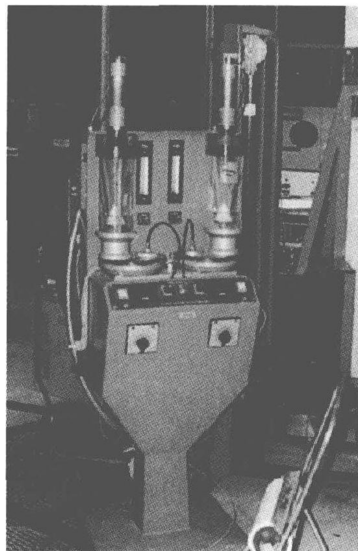


图1-25　现代的送粉器

复印得到Sulze-Metco公司（Wohlen，瑞士）的许可

典型的送粉速率为（q_p）10～150g/min，平均送粉量可以通过收集一定时间（如1min）送出的粉末后称重来得到。

对于低送粉速率的情况来说，瞬态的送粉速率更为重要，这可以通过光学传感器来控制。送粉速率的变化不能超过平均值的5%。

1.3.2 粉末的输送

粉末悬浮在载气中，通过管路输送。气体必须流速足够稳定以保持稳定的输送，流速取决于（Eck，1961）：管路的直径（d_{pi}），粉末颗粒的密度（ρ_p）和直径（d_p），输送气体的密度（ρ_g）运动粘度（η_g）速度（v_g）。

非常小的送粉速率会导致送粉的脉动，最小的稳定送粉速率是：

$$(q_p)_{min} = 0.25\pi\rho_g Fro\sqrt{d_{pi}^5 g} \tag{1.10}$$

式中，Fro 是佛氏数，由式（1.11）给出：

$$Fro = \frac{v_g}{\sqrt{gd_{pi}}} \tag{1.11}$$

式中，g 是重力加速度（9.81m/s^2）。

送粉速率可以增大直至输送管内被阻塞，即最大送粉速率，最大送粉速率通过式（1.12）计算：

$$(q_p)_{max} = 3\times10^{-5}Fro^4(q_p)_{min} \tag{1.12}$$

1.3.3 粉末的注入

粉末可以通过管路或者送粉喷嘴注入到喷枪中（图1-26），最关键的送粉参数是在送粉喷嘴末端粉末的速度 v_0，同样也是粉末进入等离子体或者火焰焰流的速度。这个速度可以通过简单的弹道模型来进行计算，模型假定粉末颗粒之间并无相互作用。另外，假定有拖拽力作用于粉末颗粒上。

管路中载气的速度可以由式（1.13）计算：

$$(v_g)_{pi} = \frac{4q_g}{\pi d_{pi}^2} \tag{1.13}$$

在管路末端粉末的速度可以通过计算直径为 d_q 的粉末颗粒受到的力得出（Pawlowski），其速度公式如下：

$$(v_p)_{pi} = (v_g)_{pi}[1-\exp(-kt_1)] \tag{1.14}$$

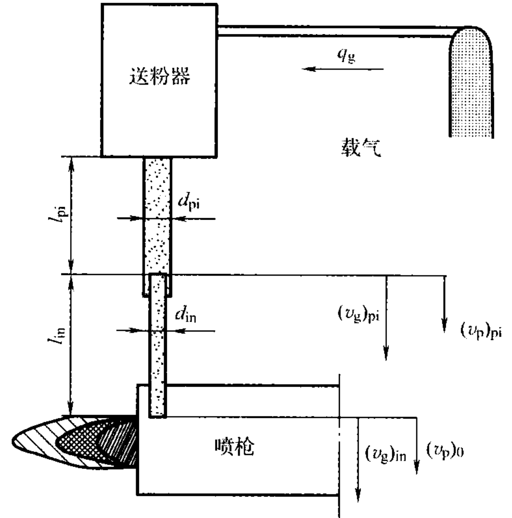


图1-26 粉末输送到喷枪的示意图

式中，k 是常数，$k=\frac{18\eta_g}{\rho_p d_p^2}$；$t_1$是粉末在管路中停留时间，$t_1=\sqrt{\frac{2l_{pi}}{k(v_g)_{pi}}}$。

粉末在送粉喷嘴的停留时间 t_2为：

$$t_2 = \frac{\sqrt{(v_p)_{pi}^2+2[(v_g)_{in}-(v_p)_{pi}]l_{in}k}-(v_p)_{pi}}{k[(v_g)_{in}-(v_p)_{pi}]} \tag{1.15}$$

式中，$(v_g)_{in}$是载气在送粉喷嘴的速度，$(v_g)_{in}=\frac{4q_g}{\pi d_{in}^2}$。

在送粉喷嘴的末端，粉末的速度，v_0，由式（1.16）给出：

$$v_0 = (v_g)_{in} - [(v_g)_{in} - (v_p)_{pi}]\exp(-kt_2) \quad (1.16)$$

公式（1.16）给出了给定直径的粉末注入焰流或者射流的速度，例如，对于表1-6和图1-23所示的羟基磷酸钙粉末，其速度采用上述公式进行计算，对于不同载气速度，得到的结果如图1-27所示。

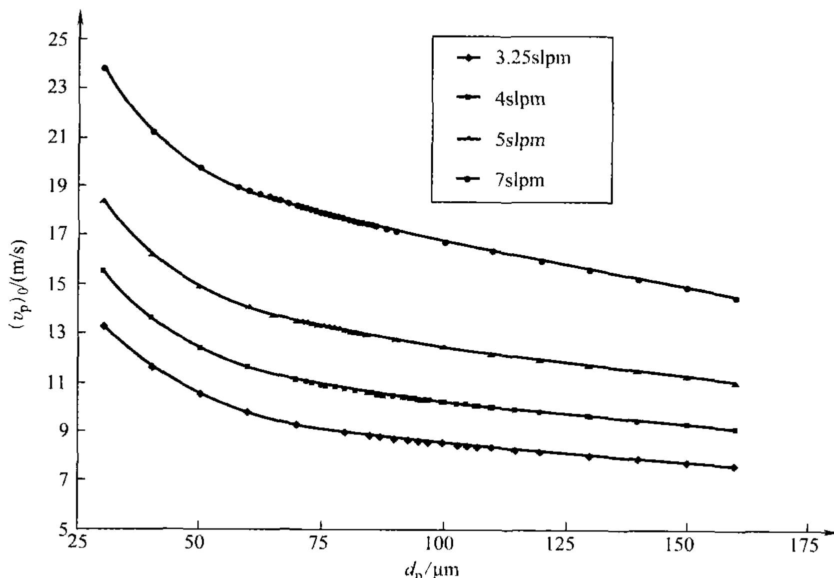


图1-27　不同粒度和不同载气流量下的羟基磷酸钙粉末注入速度

虽然粉末注入速度的大小是一个重要的参数，但是，热喷涂涂层的形成同样也受如下因素的影响：

- 相对于焰流或者射流粉末注入的方向。
- 送粉喷嘴的数量及它们在空间的分布（Boulous 等，1993）。

参 考 文 献

[1] Alkhawwam, A., Jama, C., Ji, V., Boyaval, C., Pawlowski, L., Goudmand, P. and Dessaux, O. (2000). Synthèse d'un dépôt CN_x polycristallin par l'ablation laser dans l'atmosphère d'azote en post-décharge, *Galv. Org. Traite. Surf.*, 701, 199–202.

[2] Allen, T. (1981). *Particle Size Measurements*, 3rd Edition, Chapman & Hall, London, UK.

[3] Bartnik, Z., Bialucki, P., Kozerski, S., Bork, P., Schrader, B., Clinton, G., Davies, K, Guglielmi, F. and Pawlowski, L. (1992). Improvements in manufacturing technology of wear resistant plasma sprayed Cr_2O_3 coatings, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 983–995.

[4] Beczkowiak, J. and Mundinger, K. (1989). Quality assurance during the production of fused chromium oxide, characterization of the powders and properties of the plasma sprayed coatings, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spraying Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 94.

[5] Bertuli, C., Smith, R.W. and Shtessel E. (1995). Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of ceramic and composite powders for thermal spray applications, in *Advances in Inorganic Films Coatings*, P. Vincenzini (Ed.), Techna, Faenze, Italy,

pp. 131–140.

[6] Blatchford, M.T., Jones, M., Horlock, A.J., McCartney, D.G., Shipway, P.H. and Wood, J.V. (2001). Improvement in HVOF sprayed cermet coatings produced from SHS powders, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 221–229.

[7] Boulos, M.I., Fauchais, P., Vardelle, A. and Pfender, E. (1993). Fundamentals of plasma particle momentum and heat transfer, in *Plasma Spraying: Theory and Applications*, R. Suryanarayanan (Ed.), World Scientific, Singapore, pp. 3–61.

[8] Brinker, C.J., Askley, C.S., Cairncross, R.A., Chen, K.S., Hurd, A.J., Reed, S.T., Samuel, J., Schunk, P.R., Schwartz, R.W. and Scotty, C.S. (1996). Sol–gel derived ceramic films–fundamentals and applications, in *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, K.H. Stern (Ed.), Chapman & Hall, London, UK, pp. 113–151.

[9] Bork, P. (2001). Spray drying plants for manufacturing of dustless powders, *J. Therm. Spray Technol.*, 10, 578–583.

[10] Callister, W.D., Jr (1994). *Materials Science and Engineering, An Introduction*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.

[11] Chen, Z.J., Herman, H., Tiwari, R., Huang, C.C. and Cohen, R. (1992). Vacuum plasma sprayed mechanofused NiAl composite powders and their intermetallics, in *Proceedings of the 13th International Thermal Spraying Conference*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 355–361.

[12] Cheney, R.F., Port, D.J. and Spencer, J.R. (1975). Free flowing, sintered, refractory agglomerates, *US Patent*, 3 881 911, 6 May.

[13] Clegg, M.A., Silins, V. and Evans, D.J.I. (1973). Composite powders in thermal spray applications, in *Proceedings of the 7th International Metal Spraying Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, pp. 62–72.

[14] Colin, E., Leaute, M. and Roger, T. (2001). Undergraduate students report, ENSCL, Villeneuve d'Ascq, France.

[15] Cullity, B.D. (1977). *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Edition, Addison-Wesley, Reading, MA, USA.

[16] Dittrich, F.J. (1965). New flame spray technique for forming nickel aluminide–ceramic systems, *Ceram. Bull.*, 44, 492–496.

[17] Drzeniek, H. and Steffens, H.-D. (1987). Cored tube wires for arc and flame spraying, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 33–40.

[18] Dyshlovenko, S., Pateyron, B., Pawlowski, L. and Murano, D. (2003). Numerical simulations of hydroxyapatite powder behaviour in plasma jet, *Surf. Coat. Technol.*, 179(1), 110–117 and Corrigendum published in 187, (2–3), 408–9

[19] Eck, B. (1961). *Technische Strömungslehre*, 6th Edition, Springer-Verlag, Berlin, Germany.

[20] Eschnauer, H. and Kilp, F. (1977). Über das Herstellen pulverförmiger Zusätze zum thermischen Spritzen, *Schw. Schn.*, 29, 283–286.

[21] Gartner, F.W. and Walker, J. (1980). Rod deposition of ceramics, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spraying Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, Netherlands, Paper 102.

[22] Gorham Advanced Materials Institute (1990). *Thermal Spray Coatings*, Gorham, ME, USA.

[23] Herbst, C. and Lugscheider, E. (1996). Personal Communication.

[24] Herman, H., Chen, Z.J., Huang, C.C. and Cohen, R. (1992). Mechanofused powders for thermal spray, *J. Therm. Spray Technol.*, 1, 129–135.

[25] Hidouci, A. and Pelletier, J.M. (1998). Microstructure and mechanical properties of $MoSi_2$ coatings produced by laser processing, *Mater Sci. Eng., A*, 252, 17–26.

[26] Holleck, H. and Schier, V. (1995). Multilayer PVD coatings for wear protection, *Surf. Coat. Technol.*, 76–77, 328–336.

[27] Houck, D.L. (1981). Techniques for production of flame and plasma spray powders,

Modern Dev. Powder Metall., 14, 485–504.

[28] Hurevich, V., Smurov, I. and Pawlowski, L. (2002). Theoretical study of the powder behavior of porous particles in a flame during plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 151–152, 370–376.

[29] Jenkins, R., Gould, R.W. and Gedcke, D. (1981). *Quantitative X-ray Spectrometry*, Marcel Dekker, New York, NY, USA.

[30] Johnson, D.W. (1987). Innovations in ceramic powder preparation in *Ceramic Powder Science* Vol. 21, Westerville, OH, Am. Ceram. Soc. (1987). G.L. Messing, K.S. Mazduyasni, J.W. McCauley, R.A. Haber (Eds.) 3–20.

[31] Kameyama, T., Sakanaka, K., Motoe, A., Tsunoda, T., Nakanaga, T., Wakayama, N.I., Takeo, H. and Fukuda, K. (1990). Highly efficient and stable r.f. thermal plasma system for the production of ultrafine and ultrapure β-SiC powder, *J. Mater. Sci.*, 25, 1058–1065.

[32] Kear, B.H. (1997). Thermal sprayed nanostructures: a new generation of high performance coatings, in *Proceedings of the United Thermal Spray Conference*, Indianapolis, IN, ana, USA, 15–18 september, invited paper.

[33] Keller, N., Bertrand, G., Comas, B. and Coddet, C. (2001). On the tailoring of spray dried thermal spray powders, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 285–290.

[34] Khor, K.A.. and Gu, Y.W. (1997). Plasma spraying of functionally graded NiCrAlY/Yttria stabilized zirconia coatings using pre-alloyed powders, in *Thermal Spray:A United Forum for Scientific and Technological Advances*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 259–266.

[35] Kim, B.K., Lee, D.W. and Ha, G.H. (2001). Plasma spray coating of spray-dried Cr_2O_3 + 3 wt% TiO_2 powder, *J. Therm. Spray Technol.*, 10, 133–137.

[36] Klein, L.C. (1991). Sol–gel coatings, in *Thin Films Processes II*, J.L. Vossen and W. Kern (Eds), Academic Press, Boston, MA, USA, pp. 501–522.

[37] Klima, R. and Kotalik, P. (1997). On cavities in thermally spheroidized powder particles, *J. Therm. Spray Technol.*, 6, 305–308.

[38] Kushner, B.A., Rangaswamy, S. and Rotolico, A.J. (1988). Powder manufacturing processes and quality control procedures as related to thermal spray coatings, in *Proceedings of the International Symposium on Advanced Thermal Spray Technology and Allied Coatings*, High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 169–175.

[39] Loretto, M.H. (1984). *Electron Beam Analysis of Materials*, Chapman & Hall, London, UK.

[40] Lugscheider, E., Loch, M. and Eschnauer, H. (1991). Coated powders – the status today, in *Proceedings of the 2nd Plasma-Technik-Symposium*, Vol. 2, S. Blum-Sandmeier, H. Eschanuer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma-Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 339–351.

[41] Lugscheider, E., Loch, M. and Rass, I. (1992). Herstellung von Hartstoffverbundpulvern mittels Mikropelletisierung und Teilchenumhullung sowie anschließender Plasmaverdichtung, in *Hartstoffe in Werkzeugen*, Vol. 11, Forschungszentrum Jülich, Jülich, Germany, pp. 57–70.

[42] Lukasiewicz, S.J. (1989). Spray-drying ceramic powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 617–624.

[43] Masters, K. (1985). *Spray Drying Handbook*, 4th Edition, George Godwin, London, UK.

[44] Meinhardt, H. Meyer, B. and Müller, J. (1990). Verdüste Pulver zur Herstellung von Oberflächenschichten durch thermisches Spritzen, in *TS90, DVS-Berichte*, Vol. 130, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 172–177.

[45] Nelson, R.L., Woodhead, J.L., Scott, K.T., Wassell, L.L. and Cross, A.G. (1974). The preparation and properties of powders for flame and plasma spraying, In *Proceedings of the 7th International Metal Spraying Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, pp. 96–101.

[46] Ovcharenko, V.E. and Solonenko, O.P. (1995). Physical peculiarities of plasma

spheroidization of composite powders having a microdisperse inner structure, in *Thermal Spraying: Current Status and Future Trends*, A. Ohmori (Ed.), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 1151–1156.

[47] Pawlowski, L. (1980). Optimization of arc plasma spraying parameters, *Surf. J.*, **11**, 8–16.

[48] Pawlowski, L. (1990). *Thermal Spraying of $YBa_2Cu_3O_x$ – Materials Aspects*, Unpublished Research Report, Monash University, Melbourne, Australia.

[49] Pawlowski, L. (2003). *Dépôts Physiques*, PPUR, Lausanne, Switzerland.

[50] Pawlowski, L., Zacchino, R., Dal Maschio, R., Sglavo, V.M., Andresen, J. and Driller, Fr.J. (1993). Structure–properties relationship in plasma sprayed chromium oxide coating, in *TS93, DVS-Berichte*, Vol. 152, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 132–138.

[51] Pei, P., Kelly, J., Malghan, S. and Dapkunas, S. (1996). Analysis of zirconia powder for thermal spray: reference material for particle size distribution, in *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International Materials Park, OH, USA, pp. 263–273.

[52] Poech, M.H., Isfahani, S. and Opielka, H. (1993). Size distribution analysis of powders used for thermal spraying, *Powder Metall. Int.*, 5, 233–237.

[53] Saou, F. and Simonin, R. (2003). Undergraduate students report, ENSCL, Villeneuve d'Ascq, France.

[54] Schwier, G. (1985). Pulver zum thermischen Spritzen in der Luft- und Raumfahrt und ihre Charakterisierung, in *Schweissen und verwandte Verfahren im Luft und Raumfahrzeugbau, DVS-Berichte*, Vol. 98, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 87–90.

[55] Scott, K.T. and Woodhead, J.L. (1982). Gel-processed powders for plasma spraying, *Thin Solid Films*, 95, 219–225.

[56] Sikorski, A.K., Bialucki, P. and Kozerski, S. (1996). Properties of ferrochromium thermal sprayed layers with different carbon contents, in *Thermische Spritzkonferenz*, E. Lugscheider (Ed.), Vol. 175, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 65–67.

[57] Simm, W. and Steine, H. Th. (1985). Einfluss der Herstellverfahren von Metallpulvern auf die Qualität von Spritzschichten, in *Schweissen und verwandte Verfahren im Luft und Raumfahrzeugbau, DVS-Berichte*, Vol. 98, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 91–94.

[58] Thiel, S., Heimann, R.B., Hermann, M., Berger, L.-M., Nebelung, M., Zschunke M. and Wielage, B. (1996). Thermal spraying of silicon nitride-based powders, in *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 325–331.

[59] Tondu, S., Schnick, T., Pawlowski, L., Wielage, B., Steinhäuser, S. and Sabatier, L. (2000). Laser glazing of FeCr-TiC composite coatings *Surf. Coat. Technol.*, **123**, 247–251.

[60] Trassy, C. and Mermet, J.M. (1984). *Les Applications Analytiques des Plasma HF*, Lavoisier, Paris, France.

[61] Tului, M., Arezzo, F. and Pawlowski, L. (2003). Optical properties of plasma sprayed $ZnO+Al_2O_3$ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **179**(1), 47–55.

[62] Varma, A. (2000). Form from fire, *Sci. Am.*, **283**, 44–47.

[63] Veprek, S. (1999). The search for novel superhard materials, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 2401–20.

[64] Vouristo, P., Stenberg, T., Mäntylä, T., Berger, L.-M. and Nebelung, M. (1996). Properties of TiC–Ni and (Ti, Mo)C–NiCo coatings sprayed from agglomerated and sintered powders, in *Thermische Spritzkonferenz*, Vol. 175, E. Lugscheider (Ed.), DVS,Düsseldorf, Germany, pp. 58–61.

[65] Wang, B., Ji, Z., Zimone, F.T., Janowski, G.M. and Rigsbee, J.M. (1997). A technique for sputter coating of ceramic reinforcement particles, *Surf. Coat. Technol.*, **91**, 64–68.

[66] Wielage, B., Steinhäuser, Reisel, G., Morgenthal, I. and Scholl, R. (2000). Vacuum plasma spraying of prereacted $MoSi_2$ and SiC-reinforced $MoSi_2$ produced by a new kind of powder processing, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 865–869.

第 2 章　喷涂预处理

2.1　简介

待喷涂工件在进入喷涂车间时可能是全新的，也可能是表面带有敷层的。为防止腐蚀，新的工件⊖通常表面涂有油脂层。使用过的工件则会在表面粘附污物。清洁后的工件通常要进行机加工修整以达到所需要的尺寸，并消除很难制备涂层的尖角。整形之后可以直接对工件进行表面活化，但有时候，工件在正式喷涂之前还要放置一段时间。制备涂层时往往只是要求在某些特定的区域制备，因此其他不需要涂层的地方则需要在表面活化阶段或者喷涂阶段覆盖遮蔽物。最后，在快要制备涂层之前，需要对表面进行活化处理。因为如果没有表面活化的过程，涂层可能不会粘附在基材表面。喷砂（即表面粗化处理）仍是目前最常用的工艺过程。最近出现的一些新的处理技术，比如水射流处理或者激光烧蚀，有可能成为可用的替代方法。

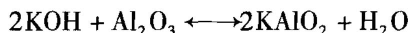
2.2　表面清理

新的金属表面的脱脂过程可以通过使用有机溶剂，如甲醇或者丙酮。高压下的热水或者水蒸气脱脂是另外一种可能，尤其是用于大型工件（如辊子）的时候。整个过程在一个洁净的房间内进行，残留的液体需要仔细地进行回收，而且操作人员的手和呼吸系统要小心地进行保护。

用过的工件重新进行喷涂，就要去除表面残留的旧涂层。大型轧辊上的陶瓷涂层，比如，电晕辊上 Al_2O_3涂层或者网纹辊上的 Cr_2O_3涂层，可以采用喷砂或者喷射高压水的方法去除，也可采用机加工的方法剥离陶瓷涂层，这时候可选用金刚石砂轮或者氮化硼砂轮；小的工件，比如透平叶片上有热障涂层（TBCs），包括外部的 $ZrO_2 + 7\% Y_2O_3$（质量分数）等离子喷涂涂层或者气相沉积涂层，以及底层真空等离子喷涂的 NiCrAlY 涂层及其上的中间热氧化生长形成的 Al_2O_3涂层，可以重新采用如下方法进行加工：

- 化学处理
- 电弧处理

Warnes 和 Schillbe（2001）给出了化学处理的一个例子，他们报道了用熔融的氢氧化钾浸泡将陶瓷面层成功去除的实例，去除陶瓷层的反应式可能是：



$$2KOH + Al_2O_3 \longleftrightarrow 2KAlO_2 + H_2O$$

氢氧化物渗入表层的氧化物层，与热生长氧化铝层发生上面的反应，使得氧化铝层从粘结层剥离下来，在冷水中漂洗可以将残留的氧化铝 TGO 去除。这种处理方法的优点是时间很短暂，在氢氧化物中浸泡的时间不会多于 9min。

Takede 和 Takeuchi（1997）报道了利用真空电弧去除 SUS430 不锈钢基体上氧化铬涂层

⊖　假定绝大多数情况下工件是金属或者合金制成的。

的实例。涂层去除的速率取决于电弧的电流，对于5μm厚的氧化层，当电流达200A时，可达到$6cm^2/s$的去除速率。电弧去除氧化物的原因与电子的功函数有关，由于氧化物的功函数通常都低于金属，因此电弧的阴极斑点总是优先停留在孤立的氧化物上，加热并使之汽化。这种处理可以用来去除透平叶片上的氧化物，但这种方法是否适用于厚的氧化锆涂层还需要进一步的研究。

2.3 基材整形

基材需要进行整形以满足尺寸的需求，在涂层待沉积的区域，必须要先去除一些材料。同时为了避免出现难于喷涂或者喷涂层与基材结合很差的尖角或者尖端，对基材的形状进行修整也是必要的。在这些位置，由于应力高度集中，涂层结合变差，图2-1显示了合格的和不合格的基材几何形状。

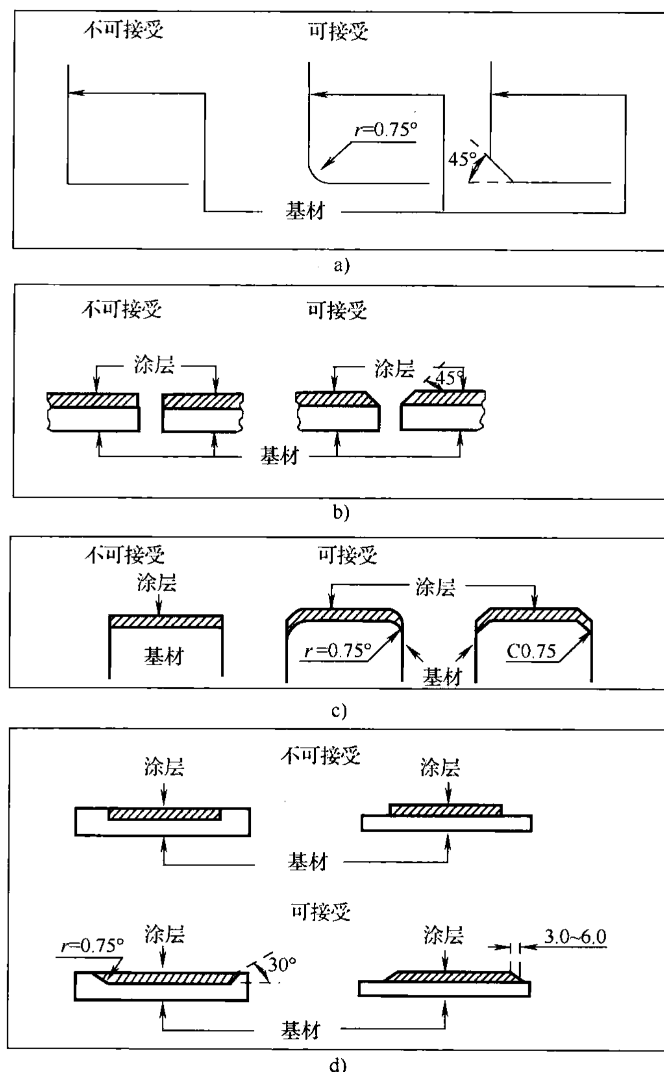


图2-1 热喷涂中合格的基材形状和不合格的基材形状的一些实例（根据Malik，1973）

2.4　表面活化

目前有如下方法可以用来进行表面活化：

- 喷砂；
- 水流喷射；
- 激光烧蚀（PROTAL™工艺）；
- 化学腐蚀。

喷砂处理主要用于活化金属基材的表面活化，其原理如图2-2所示。磨粒被吸入喷嘴，在高压气流中被加速，然后喷射到基体表面。表2-1列举了主要的喷砂参数。

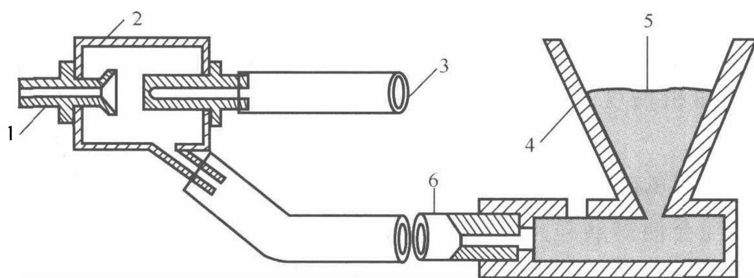


图2-2　喷砂原理示意图

1—喷嘴　2—吸气室　3—压缩气入口　4—送料器　5—磨粒　6—软管

复印得到Battelle Columbus实验室的许可

表2-1　喷砂的主要参数

工艺要素	参　　数
磨粒	材料、磨粒尺寸、弹性模量、硬度
喷砂表面	弹性模量、硬度、厚度
磨粒送进原理	吸力，重力作用
喷砂气氛	小型操作间内喷砂，敞开式喷砂
喷砂方法	持续时间，压缩空气压力，喷砂角度，喷砂距离

图2-3显示了典型的实验室用喷砂用装置，磨粒被回收后重新使用直到完全用废不能粗化表面为止。

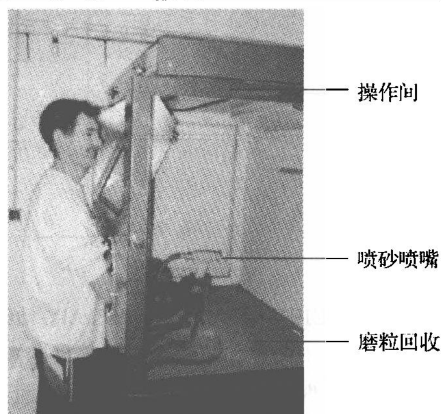


图2-3　典型的实验室用带手动喷嘴的喷砂房

喷砂中最经常磨损的部件是喷嘴，这也是为什么使用硬质结构陶瓷如B_4C或者复合陶瓷如Al_2O_3+(W，Ti)C喷嘴（Jianxin等，2003）的原因。

由于大量的粉尘会危害操作者的健康，一些小的工件需要在喷涂房内进行喷砂处理。对于大的工件，比如到电晕辊和网纹辊，可使用能回收磨粒的双层喷嘴（Vacu-Blast喷嘴）在露天进行喷砂处理（图2-4）。

目前，喷砂机经常采用自动化操作，尤其是用于大规模生产流程线上的。喷砂的一个作用是增大表面

粗糙度，表面粗糙度可以通过许多参数来表征，比如 R_a（等于平均粗糙度（AA）或者中心平均值（CLA））或者 R_{max}，R_a 描述了表面处理的总体效果，但是 R_{max} 对于描述那些经过抛光的表面是非常有利的。例如制造网纹辊的制造，在抛光阶段，不允许有任何的表面缺陷，因为在辊子的使用中这些缺陷会降低印刷的质量。

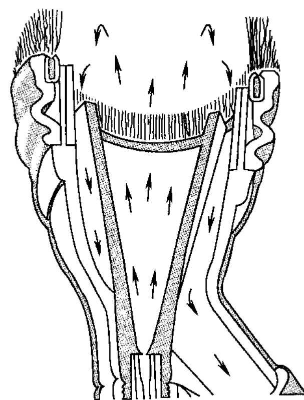


图 2-4 敞开式喷砂用的 Vacu-Blast 喷嘴的示意图
复印得到 Wheelabrator Group, Inc. 公司的许可

磨粒是喷砂的一个重要参数，最常用的磨粒有（Roseberry 和 Bougler，1977）：

- 形状不规则的钢粒或者铸铁粒；
- 圆形金属磨粒；
- 形状不规则的陶瓷磨粒（主要是石英、氧化铝和碳化硅）。

磨粒的大小需要根据如下参数进行选择

- 喷涂工件的厚度（如果工件很薄，需要用细小的磨粒）；
- 喷涂层的表面粗糙度（细的磨粒会使得喷后表面粗糙度小）。

值得注意的是，石英砂通常被用做细的磨粒，而氧化铝砂被作为粗磨粒使用。另外重要的一点是磨粒的磨损会使得磨粒尺寸减小。实际上，根据工作压力和处理基材的硬度的不同，磨粒必须在使用 10 ~ 20h 后进行更换。表 2-2 是其他有关磨粒尺寸的一些建议。

表 2-2 关于用于基材粗化的磨粒尺寸的推荐（根据 Roseberry 和 Boulger，1977）

磨　粒	磨粒尺寸/μm	应　用
粗	-2000 +600	涂层厚度大于 250 μm，结合最佳
中等	-1400 +425	涂层厚度小于 250 μm，结合好，表面光滑
细	-600 +180	涂层厚度小于 250 μm，结合好，在喷涂状态下使用（无需精加工）

表面粗糙度是与喷砂工艺密切相关的一个参数，另外一方面它强烈影响涂层与基体的结合强度，表面粗糙度的提高会使涂层结合强度增加（图 2-5）。Apps（1974），Wigren（1987）

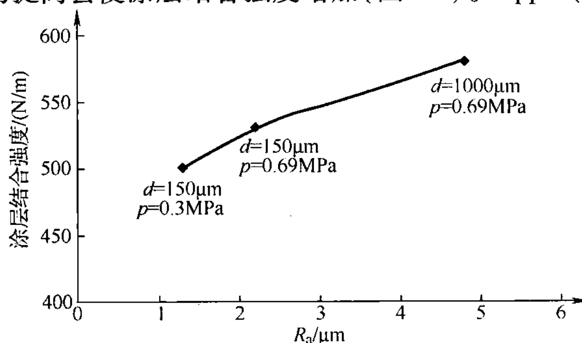
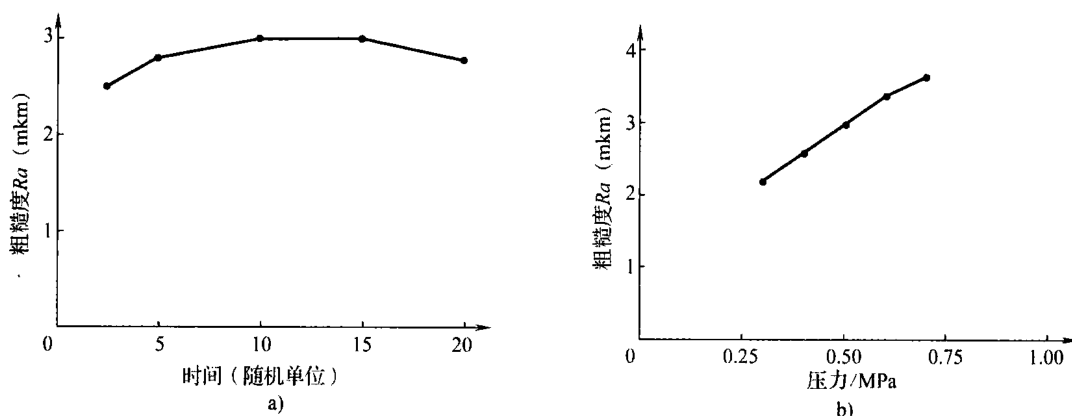


图 2-5 SAE1010 碳钢基体上 NiCrAlY 粘结层的结合强度（采用四点弯曲法测量的界面断裂能）与表面粗糙度的关系，不同表面粗糙度是在喷砂距离（1）固定于 75mm 情况下，通过改变磨粒尺寸（直径）d 和喷砂压力 p 来实现的。（Hofinger 等，2002）

复印自 *J. Therm. Spray Technol.*，**11**（3），2002，387-392，'Effect of substrate surface roughness on the adherence of NiCrAlY thermal spray coatings'，I. Hofinger，K. Raab，J. Möller and M. Bobeth，图 11，复印得到了 Springer Science 和 Business Media 的许可

和最近的 Mellali（1997）等对喷砂工艺参数，如喷砂时间，喷砂压力，喷砂角度对结合强度和表面粗糙度的影响，进行过研究。图 2-6 显示了 Wigren 采用 Vacu-blast 喷嘴和氧化铝磨粒对 Inconel718 进行喷砂处理得到的一些研究结果。经过相对短的喷砂时间 *Ra* 就会达到最大值，更长的处理时间不会影响表面粗糙度（图 2-6a）。

相似的，在喷砂角度 $\alpha=90°$时候，在很短时间就达到了最大的表面粗糙度。最后，*Ra* 随着喷砂压力增加而线性增大（图 2-6b），Apps（1974）的结果则与此相反。他报道，钢基体上采用新的氧化铝磨粒进行喷砂，在喷砂角度 $\alpha=25°$时候，铝涂层的结合强度最大达 25MPa。但是，并不能将上述结果进行直接对比，因为这些作者使用不同弹性模量的基材，并采用不同参数研究喷涂角度的影响（Wigren-表面粗糙度，Apps-结合强度）。但是，Mellali 的研究（1997）证实了 Wigren 的观点，他的研究结果表明，喷砂角度 α 在 60°与 90°之间时基材表面粗糙度是接近的（图 2-7）。

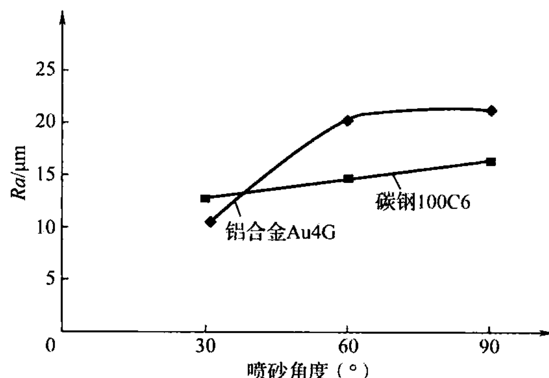


（喷砂采用氧化铝磨粒，送料速度 $q=2$kg/min，喷砂距离 $l=150$mm，喷砂角度 $\alpha=90°$）

图 2-6　Inconel 718 的表面粗糙度与喷砂时间和喷砂压力的关系（根据 Wigren，1987）

a）与喷砂时间的关系　b）与喷砂压力的关系

复印得到 ASM International 的许可，源自 J. Wigren（1987），'Grit blasting as surface preparation before plasma spraying'，in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D. L. Houck（Ed.），ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 99-104



（喷砂采用氧化铝磨粒，颗粒尺寸约为 1400μm，喷砂距离 100mm）

图 2-7　喷砂后的表面粗糙度与喷砂角度的关系

复印自 *J. Therm. Spray Technol.*，6（2），1997，217-227，'Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation'，M. Mellali，A. Grimaud，A. C. Leger，P. Fauchais and J. Lu，Figure 6，Copyright（1997）. 复印得到 Springer 科技与贸易集团的允许

在有些角度下进行喷砂，由于颗粒的反弹有可能出现“咬边”状的表面形貌。

喷砂喷嘴与工件表面的距离不会明显影响到表面的粗糙度，但当距离非常远的时候，表面粗糙度会下降，这也是可以想象的。Wigren 估计距离的这个阈值为 $l=250\text{mm}$。最后，非常重要的一点是，表面粗化和喷涂要在很小的间隔内完成（不能超过几个小时），太长的间隔时间会产生表面再氧化，使得喷涂涂层的结合强度降低。

另外一个与喷砂相关的问题是一些喷砂颗粒会嵌入表面，使得活化表面上由于喷砂颗粒造成污染。有些情况下，比如生物医学方面，要求涂层不能有任何的污染，这时则可以通过以下的方式来实现：

- 采用与涂层材料相同的大颗粒材料（如果这种材料足够硬）；
- 喷冰，比如固态的 CO_2 颗粒，它在处理后会蒸发（Brewis 等，1999）。

喷水处理是另外一种活化并清洁表面的方法，这种方法被用于在 Inconel718，Rene 80 和 Mar-M509 基体上，之后采用气保护等离子（SPS）喷涂 LCO-22㊀型 MCrAlY 涂层（Taylor，1995；Knapp 和 Taylor，1996）。这种工艺的代表性参数见表 2-3 所示。

表 2-3 代表性的水处理的工艺操作参数

参数	值
水压力/MPa	207 ~ 345
水流量/(L/min)	3.5 ~ 4.5
喷嘴直径/mm	0.4
喷嘴与基材距离/cm	7.6
扫描速度/(cm/min)	30 ~ 130
扫描宽度/mm	1.5
扫描搭接率（%）	50

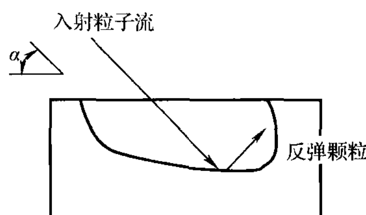


图 2-8 喷砂表面出现“咬边”表面起伏的示意图（Belloy 等，2001）

本文出版于 *Sensors Actuators*, *A*, 92, E. Belloy, A. Sayah and M. A. M. Gijs, 'Oblique powder blasting for 3-D micromachining of brittle materials', 358-363, Elsevier 拥有版权（2001）

Knapp 和 Taylor 的结果表明，喷水压力达到 $p=200\text{MPa}$ 后基材表面开始粗化。喷水处理后的表面粗糙度相对喷砂来说要细小一些。最后，根据 ASTMC633-79 标准测试的 MCrAlY 与基材的结合强度，基材表面经过喷水处理在 70 ~ 80MPa，而喷砂的只有 46 ~ 78MPa。但是，需要注意的是，对于某些金属材料来说，水处理是否会腐蚀基材。

另外一个可能的表面活化且不会污染表面的技术是激光烧蚀，这项技术采用典型的短脉冲激光（如 Nd：YAg）几十至上百纳秒，它能迅速汽化表层材料。此外，脉冲激光产生膨

㊀ Praxair ST 公司对涂层的定义。

胀产生机械波冲击，图2-9所示为能用于这种处理的激光器。

这项以脉冲激光表面活化的技术，即PROTAL™已经被商业化，并被用于钛合金和2017上等离子弧喷涂$Al_2O_3+13\%TiO_2$（质量分数）涂层（Coddet等，1998）。但是，激光昂贵的价格极大限制了这项技术在涂层工业领域的应用。



图2-9　用于激光清理和活化表面的Laserblast™装置
复印得到法国Quantel公司的许可

化学腐蚀同样也是一种可能的表面活化方法，但目前使用不多。经过稀释的酸（比如硫酸、硝酸、盐酸以及它们的混合物）可以用来活化绝大多数金属和合金。使用较少的原因是在喷涂间与其他生产流程不协调，严格的环境标准减少了化学腐蚀活化技术的吸引力。

2.5　遮蔽

涂层是制备于基材所需的位置处，有一些涂层的应用，尤其是电子领域内，要求定位非常精确，并且有多重的遮蔽，以得到电阻器、电容器或者其他的功能。遮蔽同时需要在表面活化阶段就进行。常用于保护基材免受喷砂冲蚀的遮蔽物是特富龙（Teflon™）材料，塑料或者橡胶材料（Hibler和Gerber，1990）制成。在喷涂前的遮蔽可以采用金属或者塑料玻璃带，它们可以剪切至所需要的尺寸。同时，也有一些可购买到的溶液，比如美科的AntiBond™，它可以避免喷涂时的高温颗粒粘附在基材上，喷涂后可完全溶于水中。喷涂工件上的“孔”或者“槽”可以使用特富龙或者金属嵌入物来实现。

在光刻技术的帮助下制造的机械遮蔽物，对于喷涂精细的图案是非常有用的（图2-10）。

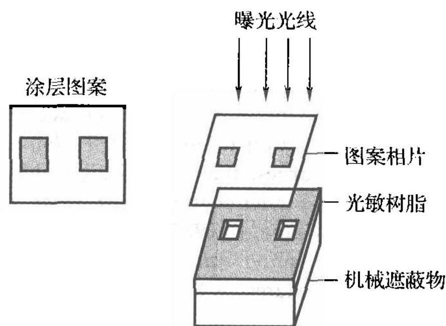


图2-10　光刻技术的原理

开始，制备一个待喷涂的图案的“相片”，把一层对紫外光敏感的聚合物（光敏树脂）覆盖于金属板的表面，光敏树脂暴露于穿过“相片”的紫外光下。薄膜上被曝光的部分逐渐硬化，其他部分则可轻易用水洗去。最后，未被聚合物保护的地方，金属被化学试剂腐蚀掉，留下的金属板带有所需要的图案，从而实现遮蔽。更多的关于光刻技术的细节参见Lucas等人的工作（Lucas等，1999）。

参考文献

[1] Apps, R.L. (1974). The influence of surface preparation on the bond strength of flame sprayed aluminium coatings into mild steel, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11, 741–746.

[2] Belloy, E., Sayah, A. and Gijs, M.A.M. (2001). Oblique powder blasting for 3-D micromachining of brittle materials, *Sensors Actuators*, A, 92, 358–363.

[3] Brewis, D.M., Critchlow, G.W. and Curtis, C.A. (1999). Cryoblasting as a pretreatment to enhance adhesion to aluminium alloys: an initial study, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **19**, 253–256.

[4] Coddet, C., Montavon, G., Marchione, T. and Freneaux, O. (1998). Surface preparation and thermal spray in a single step: the Protal™ process, in *Thermal Spray, Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1321–1325.

[5] Hibler, A. and Gerber, K. (1990). Fortschrittliche Maskierungsmethoden beim thermischen Spritzen, in *Thermische Spritzkonferenz TS90*, Vol. 130, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 32–34.

[6] Hofinger, I., Raab, K., Möller, J. and Bobeth, M. (2002). Effect of substrate surface roughness on the adherence of NiCrAlY thermal spray coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, **11**, 387–392.

[7] Jianxin, D., Yihua, F., Zeliang, D. and Peiwei, S. (2003). Wear behavior of ceramic nozzles in sand blasting treatments, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 323–329.

[8] Knapp, J.K. and Taylor, T.A. (1996). Water roughened surface analysis and bond strength, *Surf. Coat. Technol.*, **86–87**, 22–27.

[9] Lucas, K.D., Henderson, C.L. and Strojwas, A.J. (1999). Photolithography, in *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronic Engineering*, Vol. 16, J.G. Webster (Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, USA, pp. 300–320.

[10] Malik, M.P. (1973). Plasma sprayed coatings in aircraft and engine components, in *Proceedings of the 7th International Metal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, pp. 257–267.

[11] Mellali, M., Grimaud, A., Leger, A.C., Fauchais, P. and Lu, J. (1997). Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation, *J. Therm. Spray Technol.*, **6**, 217–227.

[12] Roseberry, T.J. and Boulger F.W. (1977). *A Plasma Flame Handbook*, Report No. MT-043, US Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, VA, USA.

[13] Takeda, K. and Takeuchi, S. (1997). Removal of oxide layer on metal surface by vacuum arc, *Mater. Trans. JIM*, **38**, 636–642.

[14] Taylor, T.A. (1995). Surface roughening of metallic substrates by high pressure pure waterjet, *Surf. Coat. Technol.*, **76–77**, 95–100.

[15] Warnes, B.M. and Schilbe, J.E. (2001). Molten metal hydroxide removal of thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **146–147**, 147–151.

[16] Wigren, J. (1987). Grit blasting as surface preparation before plasma spraying, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 99–104.

第3章 热喷涂技术

3.1 简介

从定义上说，热喷涂是一个由熔化、半熔化或者固态颗粒沉积在基体上沉积的过程。因此，喷涂技术指的就是产生这种颗粒“流”的各种方法。只有颗粒在撞击基体的时候可以进行塑形变形，才有可能制备出涂层，这种情况仅仅发生于颗粒是熔化的或者是未熔状态但具有足够快的速度。在气态流体㊀中对颗粒进行加热 和/或加速是非常有效的，因此关于喷涂技术的学术分类就是基于产生这种气流的方法，表3-1列举了产生气流的一些方法，当然，一些表中未列出的方法，也可以将其他形式的能量输入到气流中，如采用卤素灯或者激光束光子加热形成的小体积等离子体，理论上也可用于热喷涂。同时，也可以根据与涂层有关的技术需求或者市场需求对喷涂技术进行划分，也正是这些需求促进了正在发展中的新技术的方向，相关的技术方向如下。

表3-1 热喷涂中产生射流和焰流的方法

输入到气体中的能量	参　数	喷 涂 方 法
电能	直流电弧	AS，APS，VPS
	脉冲电弧	根据 Vollrath 等（1992）或者 Whiterspoon 等（2004）描述的喷枪
	高频辉光放电①	射频等离子弧喷涂（Maihot 等，1998；Bouyer 等，2003）②
燃烧	连续	HVOF，FS
	爆炸	D-gun™
气体压缩		CGSM

①射频放电同时也用于直流电弧的引弧。

②见加拿大 Sherbrooke 地区 Tekna 公司的产品目录。

• 喷涂颗粒具有高动能，颗粒所接触的焰流或射流的速度很高但是温度相对较低。它们在焰流中的飞行时间非常短以至于撞击到基材上时还没有被熔化。这类技术如高速氧-燃气火焰喷涂（HVOF），高速空气-燃气火焰喷涂（HVAF㊁），爆炸喷涂（D-gun™），超级爆炸喷涂（Super D-gun™），高速电弧喷涂（Sonarc™，Steffens 和 Nassenstein，1996）或者冷喷（CGSM），这些喷涂方法适合喷涂熔点较低的材料，它们或者是化学成分，如碳化物的脱碳；或者是喷涂过程中熔化不均匀，形成一些不希望出现的物相，如 HA 或者 YBCO 类的多元氧化物。

• 控制焰流或射流的气氛，气氛改变了焰流的化学成分或者它的物理性质，比如，紊流的程度或者原子的平均自由程，这类方法的例子有，真空等离子弧喷涂（VPS，有时候也被称为低压等离子弧喷涂 LPPS），控制气氛等离子弧喷涂（CAPS），惰性等离子弧喷涂（IPS），气罩保护

㊀ 没有气流的喷涂技术也是可以想象的，比如，一段细丝在高压电流作用下会爆炸，形成一股快速移动的液态颗粒，即类似于“电熔”。

㊁ JetStar™ HVAF 喷涂系统-见美国，Appleton，WI，普莱克斯 ST 公司1997年修订的产品目录。

等离子弧喷涂（SPS），气罩保护超声速火焰喷涂（Fukushima 和 Kuroda，2001）以及Minami等人（1998）描述的水下等离子弧喷涂（UPS），这些技术适用于易于氧化的材料，比如：

与氧具有很高的亲和性的金属元素，比如 Ti 或 Ta；在大气环境下喷涂会发生氧化的合金，但是涂层不能含有氧化物，比如，NiAl 或者 NiCrAlY。

- 高生产效率和高产量的喷涂技术，这些技术的喷涂焰流或者射流通常比起其他方法来说体积更大，这类技术方法根据涂层的情况可以再细分为：

低质量涂层，包括 FS 或者 AS 类的喷涂技术，主要用于大面积喷涂金属（Mo，Ni）或者合金（NiCr，NiAl）。

高质量涂层，包括高能等离子弧喷涂（HPPS），水稳等离子（WSP），或者同轴送粉的三阴极等离子弧喷涂，这类型的喷枪有 Triplex™，或者 AxialIII™，它们主要用于大面积喷涂氧化物陶瓷（Cr_2O_3，Al_2O_3，ZrO_2）。

- 纳米结构涂层，纳米结构涂层可以使得涂层中含有小尺寸的晶粒（$d<100nm$），这类喷涂方法多基于现有喷涂方法的改进，以保持晶粒中原有的小尺寸，这些技术中使用很细的粉末（团聚或者不团聚），或者使用液体悬浮液或者溶液作为前驱体作为喷涂材料，使它们在喷涂时候转变成所需的材料。对现有技术的改进主要是设计新的喷涂材料进给和注入装置，使得细粉或者液体能被送入到焰流或射流中。

3.2 火焰喷涂

3.2.1 发展历程

火焰喷涂（FS）是历史上第一个热喷涂技术，20 世纪初瑞士工程师肖普（Schoop 和 Guenther，1917）发明了这项技术。最初这项技术仅用于低熔点的金属，比如锡或铅，而后拓展至更为难熔的金属甚至于陶瓷上。

3.2.2 原理

1. 粉末火焰喷涂（FS-Powder）

在火焰[⊖]喷枪中，燃气与氧气燃烧的化学能量被用来产生高温的火焰（图 3-1）。气体从轴向进入，而粉末可以轴向引入或者沿垂直于枪体的方向送进，粉末也可以用棒材或者丝材替代（Smith，1974a）。颗粒在焰流中被熔化，并沿着向工件的方向被加速。现代的火焰喷枪如图 3-2 所示。

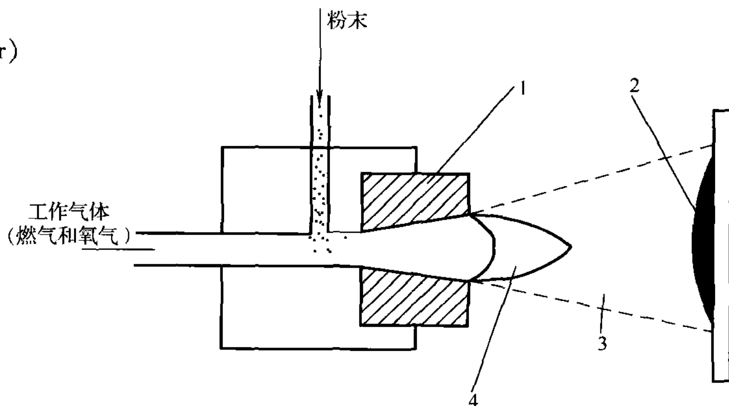


图 3-1 粉末火焰喷涂示意图
1—枪体 2—喷涂涂层 3—颗粒流 4—燃烧焰流

⊖ 火焰喷涂有时也被称为燃烧火焰喷涂。

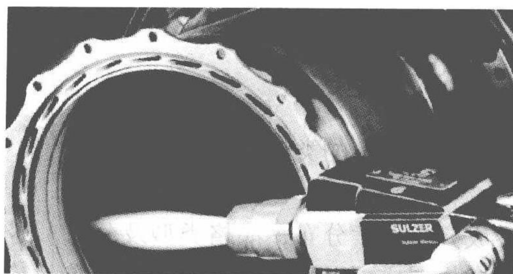


图 3-2 现代火焰喷涂设备

复印得到瑞士 Wohlen，Sulzer-Metco AG 公司的许可

2. 火焰丝材喷涂（FS-Wire）

在喷涂丝材或者棒材的喷枪中（见图 3-3），火焰同样是通过燃气在氧气中的燃烧产生的，火焰熔化了丝材/棒材 4 的末端，并被压缩空气 3 雾化形成液滴。这些液滴形成一束束流并被推向基材。

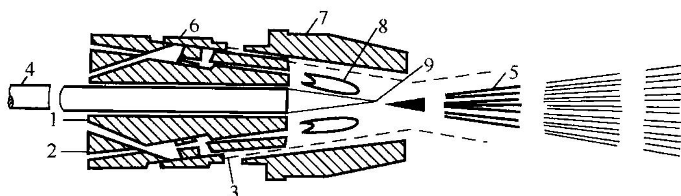


图 3-3 丝材火焰喷涂示意图

1—氧气入口 2—燃气入口 3—压缩空气入口 4—丝材/棒材 5—熔化液滴流
6—工作气体喷嘴 7—压缩空气帽 8—焰流 9—丝材/棒材熔化末端

图 3-4 显示了用于喷涂丝材和棒材的现代喷枪。

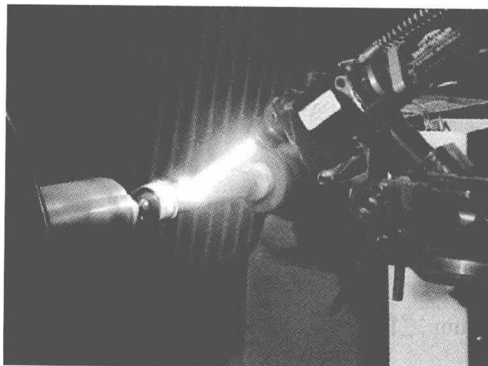


图 3-4 现代丝材火焰喷枪

法国 Avignon，Saint Gobain Coating Solution，SNMI 公司的许可

3.2.3 工艺参数

1. 火焰

- 工作气体成分：氧-燃气比例可从 1 : 1 变化到 1.1 : 1，从而产生一种增碳或者氧化的

气氛。

• 火焰温度，在3000～3500K之间。

• 焰流速度，从80～100m/s。

• 工作气体流量和压力取决于喷枪的类型。

2. 粉末：

• 化学性质，包括化学成分，元素分布，晶格类型及分布。尽管金属、合金和陶瓷占领了绝大多数的应用场合，聚合物同样可以采用一些制造厂商推荐的经过特殊设计的喷枪进行喷涂，比如，法国的Saint Gobain SNMI，Avignon。

• 物理性质：密度，熔点，熔化热以及蒸气压。

• 颗粒形貌：为便于粉末的处理并且缩小喷涂束斑尺寸，往往采用球形的粉末颗粒。

• 颗粒尺寸分布：为提高喷涂效率，需要窄的颗粒尺寸分布。

• 颗粒尺寸：通常5～100μm范围。

• 送粉速度：可以在50～100g/min间变化。

3. 棒材或丝材

• 化学成分

－陶瓷棒材[1]，比如Al_2O_3，$Al_2O_3+TiO_2$，TiO_2，Cr_2O_3等。

－金属丝材，比如Mo，Zn，Al或者合金丝材，比如青铜和不锈钢，以及自熔合金等。

• 直径：3～6mm（最常用的为3.17mm和4.75mm）。

• 送丝速度：可从40g/min到650g/min，喷涂100μm涂层的效率为1～23m^2/h[2]。

4. 粉末送进

• 送进方向。

－早期的喷枪采用径向。

－现代喷枪采用轴向。

• 送粉器。

－早期喷枪多采用重力送粉。

－现代喷枪采用旋转刮板式送粉。

• 载气流量：3～5L/min。

5. 主要的工艺参数

• 喷涂距离在120～250mm之间。

• 喷涂气氛为普通大气。

• 基体温度。

－金属基体上喷涂陶瓷时保持在373～473K之间以减少残余应力。

－当熔化自熔合金时候，可升高至1000K。

• 后处理，为提高涂层密度，改善涂层结合强度可采用：

---

[1] 短陶瓷棒可以插入到一个长的聚合物的套子，作为丝材处理。

[2] 见法国Avignon，Saint Gobain，Avignon公司的产品手册。

- 自熔合金的重熔。
- 炉内回火。

3.2.4 涂层性能

采用拉伸法（见8章）测试的火焰喷涂 NiAl 合金可达到 60MPa，而自熔合金甚至可达到 70MPa。通常陶瓷层结合强度在 15MPa 的范围，金属合金层的结合强度在 30MPa。孔隙率在 10% ~20% 的范围内（自熔合金涂层经过后热处理后可以达到零空隙），厚度范围为 100 ~2500μm。

3.3 大气等离子喷涂（APS）

3.3.1 发展历程

等离子喷枪基于吉尔定类型（Gerdien-type）的等离子体发生器（Gerdien 和 Lotz，1922），采用等离子进行喷涂的专利是 Gage 等人（1962）以及 Giannini 和 Ducati（1960）注册的。

3.3.2 原理

等离子体发生器，如图 3-5 所示，包括一个圆形的阳极 1（通常是铜）以及钨钍的阴极 2。水冷等离子喷枪的阳极是采用石墨制造的。通过连接器 3、4 的发生器产生电弧，电弧放电加热工作气体 5，工作气体在大气环境下膨胀形成射流。由载气携带的粉末 6 被送入射流中，在射流中被加热和加速的粉末颗粒撞击到基材上形成涂层。

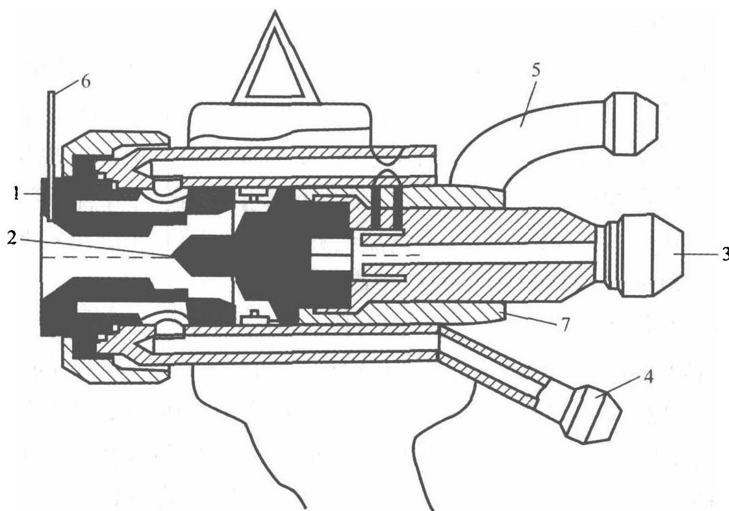


图 3-5 等离子喷枪截面示意图

1—阳极 2—阴极 3—出水口及阴极连接器 4—入水口及阳极连接器
5—工作气体入口 6—粉末注入口 7—绝缘块

图 3-6 显示了安装在机器人上的商业化的等离子喷枪。

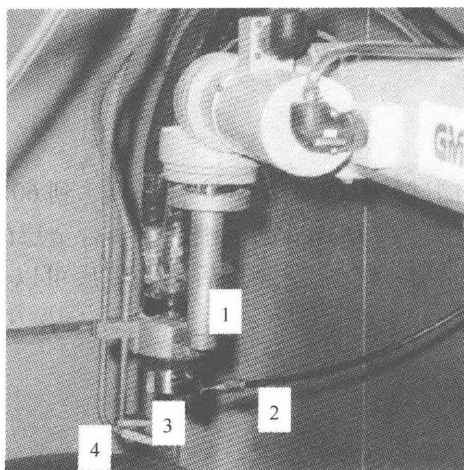


图 3-6 安装在机器人上的现代等离子喷枪（Pawlowski，等，1991）
（安装在澳大利亚，Melbourne，Monash 大学的等离子喷枪）
1—喷枪 2—压缩空气枪 3—压缩空气冷却喷嘴 4—粉末注入喷嘴

3.3.3 工艺参数

1. 电弧等离子

● 工作气体成分：典型气体为 Ar 或者 Ar + H_2，Ar + He 及 Ar + N_2 混合气体，有时候用 N_2 及 N_2 + H_2 混合气体，通常气体流量大约是 40 ~ 50L/min，但是有些设备可达到 80L/min。高能喷枪甚至可使气体流量达到 500L/min（Jungklaus 等，1996）。一些设备制造商推荐三种气体的成分，比如，Ar + He + H_2 或者 Ar + He + N_2。在等离子射流中，每种气体都有它自己的作用（Janisson 等，1999）：

Ar 稳定喷嘴中的电弧；He，N_2 或者 H_2 具有高的热导率，增强了对颗粒的传热效果。

三元混合气体已经可以从市场购得，比如 Spral 22TM，Air Liquide。在水稳等离子喷枪中，水蒸气形成了等离子气体，水消耗量约为 5L/h WSP 500，1997。也可以使用活性等离子形成气体，如碳氢化合物或者二氧化碳。但是要有产生这样一种活性等离子的喷枪，必须使用石墨为阴极（Fridlyand，1995）。电弧电流为几百安，电压则取决于两个主要的参数：

- 阴极和阳极的距离，距离越长，电压越高；
- 辅气的种类（双原子气体，比如氢气，可提高电压）。

等离子喷枪通常工作电压为 30 ~ 70V，有代表性的如 Sulzer Metco 的 F4 喷枪或者 PraxairST 公司的 SG100 喷枪。这些喷枪产生等离子温度大约在 14000K，射流出口处的速度可达到 800m/s，据报道水冷等离子喷枪温度可达到 28000K，而高能等离子弧喷涂系统的速度可达到 2900m/s（Plazjet，1995）。工作气体主要影响喷涂颗粒的熔化程度，当采用分子气体时后者更易熔化，这是因为分子气体（如水蒸气（水冷等离子喷枪）和氢气（常规的等离子喷枪））比单原子气体的热导率更高。另外一方面，单原子气体可以达到高的速度，这是为什么单原子气体与分子气体混合气通常被使用，以便于较好地熔化颗粒并且具有高的喷涂速度。单原子气体 He 由于具有高的热导率，并且形成很窄的喷涂射流，所以也被用于辅气（Ingham 和 Fabel，1975）。

• 电源功率，常规的等离子喷枪可达到80kW，但是水冷喷枪可达到200kW（WSP 500，1997），高能等离子喷枪甚至可达到250kW（Plazjet，1995）。

• 电极形状，对于不同的工作气体，阴极头具有不同的形状。阳极的尺寸影响了等离子流的形态、温度及其速度。比如，有报道采用收敛-发散的阳极喷嘴减小了电弧的波动（Schwenk等，2003）。电弧在一个或者很多位置与阴极和阳极接触（弧根）会产生损耗和磨损（Fisher，1972）。在一些场合中，比如网纹辊上，有必要监控㊀这种破坏以减少由阴极或阳极向涂层过渡的金属。造成电极磨损是由于电弧中的热流密度很高（10^8 W/m²）（Fridlyand，1995）。

• 等离子射流的稳定化通常通过使用工作气体的鞘层或者涡漩实现。水稳等离子喷枪也已经有商业化的产品。（WSP 500，1997）

2. 粉末

• 其他内容见火焰喷涂用粉末部分。

• 颗粒尺寸通常在20～90μm 范围7㊁。

• 粉末类型：最常用的是氧化物陶瓷。

3. 粉末注入

• 注入方向：

－径向送粉，这是常规等离子弧喷涂送粉方向，可以安置在阴极-阳极外（见图3-5和3-6及Sulzer-Metco的F4喷枪），或者在里面㊂（如PraxairST公司的SG100喷枪）。

－轴向送粉，将在后面讨论，三阴极喷枪，如Axial III™。

• 注入角度，通常是90°，尽管有时候也用向后60°或者向前60°

• 送粉口，通常只有一个，尽管有时候使用两个或者三个，多个送粉口可以用来喷涂复合涂层。

• 送粉器，通常是旋转刮板型。

• 送粉速率，通常在50～100g/min，但是在HPPS中可达到200g/min。有报道水稳等离子喷枪（WSP 500，1997）达到了1650g/min。

• 载气量，在3～10L/min之间。

4. 主要的工艺参数

• 喷涂距离：60～130mm。

• 喷涂气氛是普通大气。

• 喷枪相对基材的扫描速度，在50～2000mm/s之间。

• 基材温度，当在金属基体上喷涂陶瓷时，由于会产生残余应力，基材温度是一个重要的参数（如图3-6中的压缩空气冷却喷嘴）。在这种情况下，基材温度需要保持在373～473K之间。

• 后处理，通常用来提高涂层密度及其他性能，这些处理的方法，将在下一章介绍，特

㊀ 最简单但是最省时间的方法是对电极称重，示波观察电弧电压和电流变化也可帮助检测电极损耗（Dorier等，2000）。

㊁ 在一些重要的使用场合，例如外科植入体中的等离子弧喷涂羟基磷酸钙，重要的是不完全熔化颗粒，在这种情况下，颗粒尺寸可达150μm（例如Deram等，2002）。

㊂ 在阳极喷嘴内送粉可以使颗粒在等离子射流中形成更长的轨迹，因此使得同等材料下使用更低的电源输入，但是内送粉需要更经常的清理。

别值得一提的有：炉内处理；激光处理；有机或者无机封孔剂封孔；放电等离子处理。

3.3.4 涂层性能

金属基体上等离子弧喷涂陶瓷层的涂层结合强度在 15 ~ 25MPa㊀。等离子弧喷涂打底合金（NiAl 或 NiCrAl）或者金属（Mo）可达到 70MPa 甚至更高。等离子弧喷涂涂层的孔隙率通常在 1% ~7% 的范围内，但可以更高。这些涂层厚度通常在 300 ~ 1000μm 范围内。

3.4 电弧喷涂（AS）

3.4.1 原理

图 3-7 显示了电弧喷涂系统的示意图。

两根可熔化的丝㊁5 从丝盘上被拉进，在电弧加热下形成液滴，液滴被雾化气流吹走，雾化气体将熔化的液滴雾化并把这些细小的颗粒吹向基材。如果丝材是由不同金属组成的，可用来制备伪合金涂层。图 3-8 显示了一种现代电弧喷涂设备。

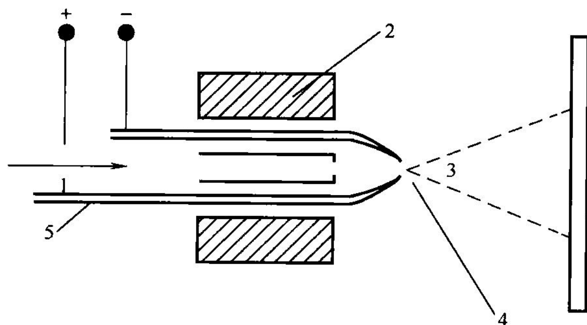


图 3-7 电弧喷涂系统的示意图
1—雾化气流 2—喷枪外罩 3—熔化颗粒流
4—电弧 5—电弧喷涂丝材



图 3-8 用于电弧喷涂的现代喷涂
复印得到瑞士 Wohlen 的 Sulzer-Metco AG 的许可

3.4.2 工艺参数

1. 电弧

- 电源功率，通常为 5 ~ 10kW。
- 电弧温度：当电弧电流为 280A 时可达到 6100K（Marantz，1974）。
- 电弧电压：通常在 20 ~ 40V，更大的电压可形成更大的喷涂颗粒。

㊀ 根据 ASTM 633-01 标准测量或者根据更早版本的标准测量。

㊁ 单丝喷涂也被研究过并且据报道可产生很窄的熔滴流（Carlon 和 Heberlein，2001）。

2. 丝材

• 材料：所有导电的材料都可应用，包括传统意义上的金属，比如，Zn、Al 或 Mo 以及诸如 NiCr、NiAl 或 NiCrAl 类的合金，但是粉芯丝材同样被大量使用。粉芯丝材包括两种材料，即外皮和填充物，比如在 Co 外皮内包覆 WC-W_2C（Drzeniek 和 Steffens，1987），通常情况下，外皮占总成分的大约 50%（Sampon，1993），采用电弧和超声速火焰喷涂复合（Sonarc TM）技术同样也能制备复合材料。粉末利用超声速火焰喷涂而丝材用电弧来制备，一个这样的复合涂层的例子就是采用 NiCr 丝和 SiC 粉末（Steffens 和 Nassenstein，1996）。

• 直径：通常 1.6 ~ 5.0mm。

• 颗粒速度：丝材形成的熔化颗粒的速度可达到 150m/s（Rudzki，1983）。在使用 Sonarc™技术时，颗粒速度与那些高速火焰喷涂时的速度类似。主要的工艺参数：

• 沉积速度，在 50 ~ 1000g/min 之间，一些厂商㊀宣称沉积速度可高达 3300g/min。

• 喷涂距离：50 ~ 170mm。

• 喷涂气氛，常规是大气，但是电弧喷枪可以安装在真空中，或者是活性或惰性的气氛内。

• 雾化气体通常是空气，也可以是氮气或者氧气与燃气的混合气（在 Sonarc™技术）。

• 雾化气体压力，在 0.2 ~ 0.7MPa 之间。

• 后处理，喷涂后可以进行炉内回火以提高涂层密度及涂层的结合强度。

3.4.3 涂层性能

电弧喷涂 Zn 和 Al 涂层的结合强度在 10 ~ 30MPa 之间（Schmidt 和 Mathaus，1980），但是喷涂 NiAl 涂层或者采用 Sonarc 技术喷涂 NiCr + SiC 涂层，可以达到 70MPa，涂层孔隙率在 10% ~ 20% 之间，涂层厚度在 100 ~ 2000μm 范围内。

3.5 爆炸喷涂（D-Gun）

3.5.1 发展历程

20 世纪 50 年代初联合碳化物公司㊁开发出爆炸喷涂（D-gun™）技术（Poorman 等，1955），并由这家公司提供爆炸喷涂制备的涂层。而在 20 世纪 60 年代，乌克兰基辅巴顿研究所也同样开发了爆炸喷涂技术（Borisov 等，1990；Kadyrov，1988），目前这项技术已经实现商业化生产（如，美国纽约 West Babylon 的 Demeton 技术公司）。

3.5.2 原理

爆炸喷涂的示意图如图 3-9 所示，包括一个长的、水冷的枪筒，直径约为 25mm。（Schewarz，1980）

爆炸喷涂时，氧气和乙炔的混合气同时与一定量的粉末被送进枪筒，气体被点燃后爆炸，爆炸波使得粉末加速。为避免回火效应，即燃气供给初发生爆炸，在每份燃烧混合气中

㊀ 德国 Duiburg 和 OSU 公司喷涂锌。

㊁ 今天的名称：普莱克斯（Praxair）。

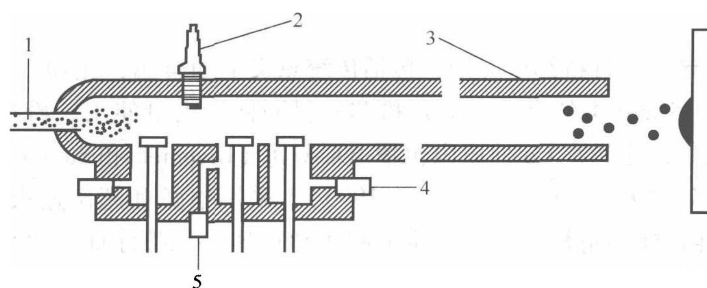


图 3-9 爆炸喷涂技术示意图

1—粉末注入 2—放电火花塞 3—枪筒 4—氧气入口 5—氮气入口

复印得到美国印第安波利斯普莱克斯技术公司的许可

间补充化学性质稳定的气体（如氮气），氮气同时起到清理枪筒的作用。因此，爆炸喷涂过程包括如下不断循环的过程（Kadyrov 和 Kadyrov，1995）：

- 将燃气和氧气送进燃烧室。
- 将粉末和氮气送进，防止回火。
- 点燃混合气，加速粉末。
- 氮气清理枪筒。

每秒完成 1 ~ 15 次爆炸过程，每次中间有氮气清理。图 3-10 显示了安装在印度 Hyderabad 国际粉末冶金和新材料中心（ARCI）的爆炸喷枪。

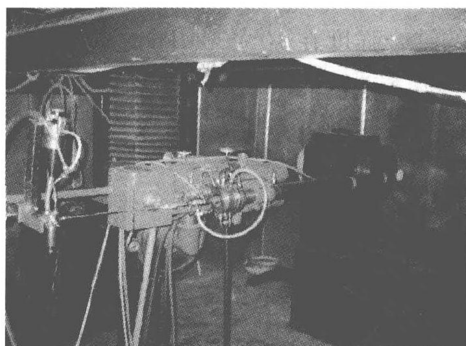


图 3-10 印度 Hyderabad ，ARCI 正在工作的爆炸喷枪

复印得到 ARCI 主任 G. Sundararajan 博士的许可

3.5.3 工艺参数

1. 爆炸波

- 工作气体成分：燃气混合，通常是氢气或碳氢化合物，如乙炔（C_2H_2），丙烷（C_3H_8），丁烷（C_4H_{10}）与氧气（O_2）。当成分为氧气与乙炔（体积分数45%）混合时，可达到最高的温度 4500K（Tucker，1982）。爆炸波能保持的速度约在 2930m/s。(Smith，1974b)，同时普通爆炸喷涂颗粒的速度据报道可达到750m/s，超级爆炸枪（Super D-gun™）喷涂颗粒速度可达到1000m/s（Irving 等，1993）。Kadyrov 和 Kadyrov（1995）报告的速度在 1000 ~ 3000m/s 之间。
- 枪筒形状，枪筒长度在 430 ~ 1350mm 之间，直径 21 ~ 25mm 之间（Borisov 等，1990）。

- 点火频率：1～15Hz之间。

2. 粉末

- 见前述关于粉末的部分。
- 粉末尺寸，通常在5～60μm范围。
- 粉末类型，最常用的粉末是含碳化物的复合粉末。

3. 粉末注入

- 送粉速度，在16～40g/min范围内（Borisov等，1990）。
- 载气成分：氮气或者空气（Vuorito等，1992）。

4. 主要工艺参数

- 喷涂距离，据报道喷距大约为100mm（Schwarz，1980）。
- 喷涂氛围：大气。

3.5.4 涂层性能

爆炸喷涂涂层的孔隙率很低，据报道喷涂WC-Co涂层孔隙率为0.5%，喷涂Al_2O_3涂层孔隙率约是2%(Tucker，1982)。结合强度分别是83MPa和70 MPa。爆炸喷涂涂层厚度不超过300μm。

3.6 高速火焰喷涂（HVOF）

3.6.1 发展历程

高速火焰喷枪是20世纪70年代末和80年代初研发的，这项技术的原理与爆炸喷涂原理有些相似，区别在于燃气在氧气中燃烧的方式。在HVOF技术中燃烧过程是连续的，而在爆炸喷涂中是脉冲式的。许多研究者，比如Bick和Jurgens（1980）和Kreye等（1986），都认为最初始的工作是在索耶尔工程院（美国NH，Hanover）的勃朗宁工程院（美国，NH，West Lebanon）完成的。这项技术的快速发展以及高速火焰喷涂系统的大量传播，源于许多涂层公司为获得高品质的爆炸喷涂涂层的努力。目前，这一技术已经成为一个喷涂碳化物的标准技术，业界以前使用电镀铬技术现在都被使用HVOF喷涂的碳化物和合金层所取代（Grasset，2003）。

3.6.2 原理

在高速火焰喷涂技术中（图3-11），燃气或者燃油与氧气一起被送至燃烧室。点火器点燃了火焰，由喷嘴排出的气体通过喷枪筒，并进入开放的大气中。粉末由径向或者轴向送入火焰中，采用强烈的水冷对燃烧室，喷枪和喷枪筒进行冷却。图3-12为现代高速火焰喷枪外形。

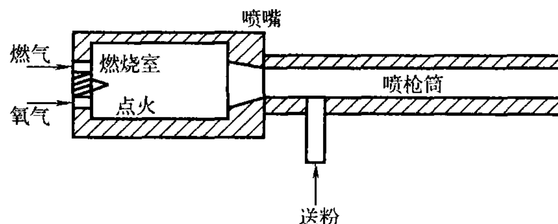


图3-11 高速火焰喷枪示意图

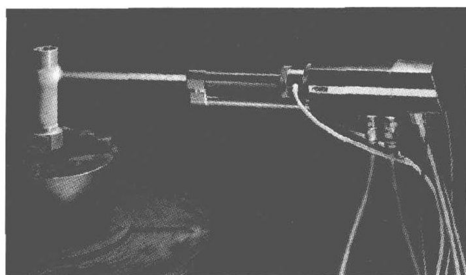


图 3-12 现代的高速火焰喷枪

3.6.3 工艺参数

1. 火焰

• 工作介质是氧气和燃气。

－碳氢化合物气体，比如，乙炔（C_2H_2），丙烯（C_3H_6），丙烷（C_3H_8）和由许多碳氢化合物和一些非氢化物组成的天然气（Yang 等，1995）。

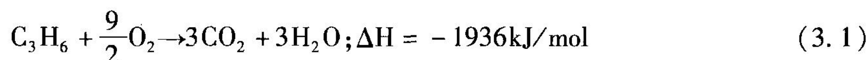
－碳氢化合物液体，比如，石油经过 320～550K 蒸馏得到的煤油，煤油是被用于发动机喷嘴的燃料，也被用于 JP-5000（Praxair ST）的超声速喷枪。燃烧之前，液体燃料需要被雾化。

有如下三个主要的参数决定了燃烧焰流的性质：

－燃烧室的压力，从常规的 0.3～1MPa 直至 4MPa（Dvorak 和 Torday，1996）。高的燃烧室压力使喷涂颗粒产生更高的速度，其原因最可能是火焰具有更大的粘度。同时，高的喷涂压力（>4MPa）似乎也适合于喷涂丝材（Browning 等，1995）。

－喷嘴-喷枪筒的形状（见图 3-11）。使用的有如下的形状（Sakaki 和 Shimuzu，2001）①收敛段；②收敛-扩张喷嘴（德拉瓦尔喷嘴）；③收敛-扩张枪筒。这些形状决定了火焰焰流的形态和速度。

－对于燃烧反应来说，燃气与氧气的化学计量比。以丙烯为燃气为例，理论化学配比按照式（3.1）进行：



$$C_3H_6+\frac{9}{2}O_2\rightarrow 3CO_2+3H_2O;\Delta H=-1936\text{kJ/mol} \quad (3.1)$$

－在理论配比情况下，氧气完全燃烧，否则，它将被保留作为燃烧产物。可以按照式（3.2）相对配比 Φ（Swank 等，1994）

$$\Phi=\frac{F/O}{F/O_{st}} \quad (3.2)$$

在完全配比情况下，相对配比 Φ 等于 1，实际情况下，这一比例可在 0.6～1.2 之间变化。当 $\Phi=1$ 的时候，火焰温度及喷涂颗粒的温度是最高的（Swank 等，1994）。

• 火焰性质：高速火焰特有的结构特征就是由扩张气流形成的超声速流体特征，在喷枪出口处的速度达到了声速，气流的扩张产生了“马赫锥”的扩张和压缩流，这是具有超声速流体的典型特征（Oberkampf 和 Talpallikar，1996a）。根据研究者对“钻石射流（Diamond Jet）”喷枪的计算，使用丙烯和氧气，Φ 的值略低于 1（Oberkampf 和 Talpallikar，1996b）时，可以产生最高约为 2500K 的火焰温度，速度约为 1600m/s。

Chang 和 Moore（1995）计算 JP-5000 喷枪采用液体煤油（$C_{10}H_{20}$）和氧气，在理想配比时可达到更高的温度（约为 3000K），速度约为 2000m/s。根据 Kreye（1991）的结果，“Jet-Kote”喷枪也产生相近的速度（2000m/s）。

2. 粉末[⊖]

- 见前面关于粉末的部分；
- 粉末尺寸：通常在 5 ~ 45μm 的范围；
- 粉末类型：最常用的粉末是金属或者合金基体的由碳化物增强的复合粉末。

3. 粉末注入

- 粉末送进方向可以是：

-枪筒径向（比如普莱克斯公司的 JP-5000 喷枪）；

-燃烧室轴向（比如普莱克斯公司的 HV2000 喷枪）。

- 送粉速率在 20 ~ 120g/min 间。
- 送粉载气氮气或者氩气。
- 送粉器，通常是旋转刮板式。

4. 主要的工艺参数

- 喷涂距离：150 ~ 300mm，由于焰流对基材强烈的对流加热，喷涂距离比等离子喷涂时的距离要大一些。
- 其他的参数，参见火焰喷涂关于工艺参数的部分。

3.6.4 涂层性能

高速火焰喷涂碳化物复合涂层的拉伸结合强度可达到 90MPa（Kreye，1991），这个结合强度超过了绝大多数粘胶的强度。高速火焰喷涂涂层的孔隙率低于 1%，常规的涂层厚度在 100 ~ 300μm。

3.7 真空等离子喷涂（VPS）

3.7.1 发展历程

关于发明真空等离子弧喷涂（有时候也被称为低压等离子弧喷涂[⊖]，LPPS）的记录可归于 Muehlberger（1973），他后来到了 Plasmadyne（美国，CA，Santa Ana）。几年后，一些研究组开始用 VPS 技术制备耐热蚀的涂层（Wilms，1980）和电子行业用的纯铜涂层（Braguier 和 Tueta，1980）和钽涂层（Pawlowski，1980）。今天，已经有商业化的真空喷涂系统，主要用来喷涂汽轮机叶片上的抗热烧蚀涂层。另外，可采用低压等离子弧喷涂低于 50μm 的涂层，这项技术已经成为有可能替代如 PVD 和 CVD 的气相沉积方法（Loch 等，2002），展现了很好的经济前景。

⊖ 高速火焰喷涂技术也可以用来喷涂丝材，比如，Schiefer 等（2002）采用了不同 HVOF 喷枪喷涂了低孔隙率的镍基合金和不锈钢涂层。

⊖ 一些研究者，比如 Keller 等（1995），将 VPS 工艺定义为喷涂少量式样的工艺，而 LPPS 则是连续生产的工艺。

3.7.2 原理

真空等离子弧喷涂系统（图3-13）包括由工作气体支持的等离子喷枪和电源。粉末通过送粉嘴送入在真空罐中工作的等离子焰流。辅助的转移弧被用来在喷涂前清洁并加热表面。图3-14显示了目前市场上的真空等离子弧喷涂系统。

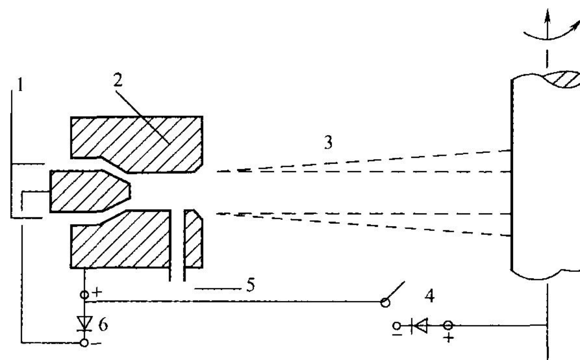
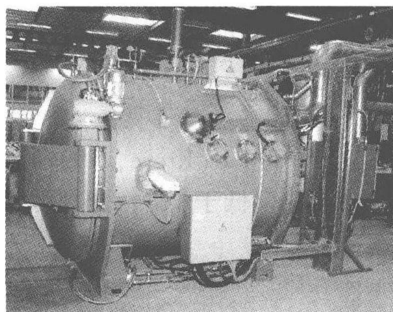
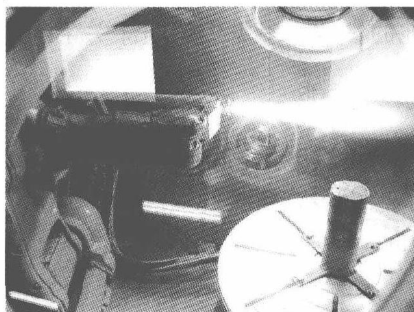


图3-13 真空等离子弧喷涂工艺示意图

1— 工作气体入口 2—阳极 3—真空系统 4—转移弧电源（当基材是负极，电弧用于表面，当基材是正极，电弧加热表面） 5—送粉嘴 6—等离子喷枪电源



a)



b)

图3-14 商业化的真空喷涂系统

a）外观 b）喷涂时的等离子喷枪

复印得到瑞士，Wohlen 地区 Sulzer Metco AG 的许可

3.7.3 工艺参数

1. 电弧等离子

- 工作气体成分，常规是 Ar 与 H_2，He 或者 N_2 的混合气体，流量大约在90～200L/min。至于等离子体的温度不好用单一的温度来表示，这是由于重物质（离子或者分子）的温度与电子温度相比，有很大的差别。Thornton（1982）估算过在压力为130Pa时，电子温度要高于离子温度的10倍。电子的温度可以为10000～15000K，等离子体速度范围是1500m/s至3500m/s。这时候等离子射流比普通大气环境下要长，可达到250mm。
- 功率，真空等离子弧喷涂的电源功率要远高于 APS 的功率，通常要大于80kW。
- 阳极喷嘴的尺寸：

-经常使用的是收敛-发散的喷嘴（德拉瓦尔喷嘴）（Henne等，1986）。

-阳极挂滴效应是由于喷涂时阳极上小颗粒团聚形成大颗粒，进入基材上从而降低涂层的质量。采用更大颗粒的粉末，改变工作气体（Ar + He 看起来比 Ar + H_2 更好些），改进阳极形状有助于改善这个效应（Loch 等，2002）。

2. 粉末

- 见前述关于粉末的部分。
- 粉末尺寸通常在 5 ~ 20μm 范围内。

3. 粉末送进

- 送粉喷嘴的位置应该进行优化，在有些位置下，喷嘴的压力要高于送粉器内的压力造成粉末不能进入等离子射流中（Vinayo 等，1985）。

4. 主要工艺参数

- 喷涂距离，在 300 ~ 400mm 之间。
- 喷涂气氛，在真空中气压较低，喷涂前，压力约为 1.3MPa，在喷涂时候动压力在 655Pa 至 13.3kPa 之间。
- 表面清洁和预热，采用转移弧以两种模式对基材进行清洁和预热是可能的：

-正极模式（如图 3-13 所示），基材接正，这种极性的效果是电弧对基材的表面均匀加热，而不是局部点发生熔化。

-负极模式（基材成为负极）。这种模式使基材熔化，尤其在电子溢出功很小的区域上，即金属氧化物部分，因此，氧化物在这种极性状态下将被清除掉（Takeda 等，1990）。

3.7.4 涂层性能

最常见的由真空等离子弧喷涂的合金涂层的结合强度要大于 80MPa，这已经超出了常规用粘胶的应用范围。孔隙率通常要低于 1% 或 2%。仔细挑选工艺参数后甚至可以使得制备的涂层中不出现孔隙。真空等离子弧喷涂制备涂层的常规厚度为 150 ~ 500μm。

3.8 控制气氛等离子弧喷涂（CAPS）

对于那些工作氛围既不是普通的大气环境，也不是低压气氛的喷涂技术都属于“控制气氛等离子弧喷涂”（CAPS）系列。

3.8.1 发展历程

似乎是 Mash 等（1961）和 Stetson 与 Hauck（1961）最早报道了在惰性气氛填充室内进行等离子喷涂。这项技术可被称为惰性气氛等离子喷涂（IPS）。另外一种避免带有颗粒的等离子射流不与大气接触的方法，即气罩保护等离子弧喷涂技术（SPS），是由 Okada 与 Maruo（1968），和 Jackson（1969）发明的。他们采用了一个连在等离子阳极喷嘴上的气保护罩，并与基材尽可能靠近以保证等离子体不溢出。最近，这项技术被联合碳化物公司（现在称普莱克斯 ST 公司）用于制备热障涂层的打底层上（Taylor 等，1985）。另外一方面，许多现代的真空喷涂系统不仅提供了在真空下喷涂的可能性，还可以使喷涂在比大气压更高压力进行。商业化的 CAPS 系统使得喷涂能在低真空环境下工作，惰性或者活性的氛围下，压力可达到 0.2MPa（Jäger 等，1992）。最后，Ducos（1989）提出了一项有前景的技术，使得同步控制喷涂氛围和

基材温度成可能。这项技术就是氛围温度控制喷涂技术（ATCS）。

3.8.2 原理

图3-15显示了商业化的控制气氛等离子弧喷涂系统。等离子喷枪与普通气氛下的等离子喷枪相似，喷涂过程在一个四周封闭的仓内进行，工作仓最高可承受0.4MPa的压力。工作仓内的控制包括用于等离子喷枪的机器人和控制工件的控制台（Keller等，1995）。

一套ACTS系统同样包括对喷涂工件的冷却喷嘴（图3-16）。

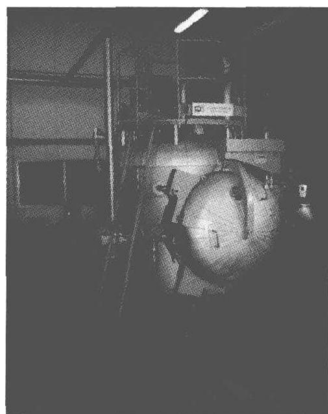


图3-15 商业化的CAPS系统
复印得到意大利罗马，罗马一大及罗马CSM的许可

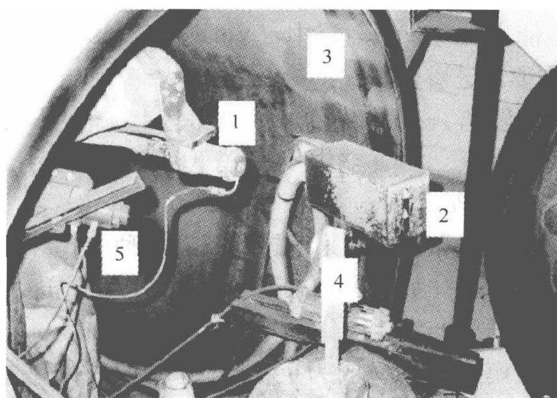


图3-16 商业化的ACTS系统
1—等离子喷枪 2—低温气冷喷嘴 3—保护舱
4—基材 5—测温计
复印得到意大利罗马CSM的许可

3.8.3 工艺参数

1. 等离子弧

• 参见前面有关粉末的部分。

• 在SPS技术中与等离子弧喷枪连接的典型保护气喷嘴长度为90～110mm，喷嘴轮廓相对于轴线为10°～18°（Okada和Maruo，1968）。

2. 粉末

IPS或者SPS喷涂的粉末通常是易于氧化的（例如，Ti，W-Keller等，1995或者Ta-Pawlowski，1975）或者有毒的（如，Be-Stetson和Hauck，1961）。ACTS技术被证明可用于喷涂$ZrO_2+Y_2O_3$粉末，由于涂层特殊结构增强了涂层的热冲击性能（Cosack等，1992）。

3. 主要的工艺参数

• 喷涂距离，对于SPS技术来说，喷涂距离为100～130mm（Okada与Maruo，1968），而采用IPS或者ACTS技术时，距离为100～250mm。

• 保护气体，在SPS技术和He和N_2。

• 保护气流量，在SPS技术中：50～150L/min。

• 喷涂氛围，在IPS和ACT技术中：Ar，He或者N_2，这是工作气体中的辅气体。

• 低温介质流量：在ACTS技术中，流量为1.8～2.5L/min，液体被雾化成同样成分的气体，具有流量为300L/min（Cosack等，1992）。

3.8.4 涂层性能

SPS 喷涂的涂层结合强度在 20 ~ 45MPa（WC-Co 和 NiCrSiB 涂层-Okada 和 Maruo，1968）。涂层厚度及孔隙率与普通大气等离子弧喷涂相似，但是，采用在惰性气氛保护下制备的金属涂层具有更少的氧含量。采用 ACTS 喷涂技术制备的氧化物陶瓷可达到更大的厚度（1000 ~ 2000μm）并且没有结构缺陷。

3.9 冷喷涂（CGSM）

3.9.1 发展历程

冷喷涂方法是在 20 世纪 80 年代在俄罗斯 Novosibirsk 由 Alkhimov 等（1990）发明的。这个研究组主要设计高速“返回式飞船”，在超声速风洞中进行示踪金属颗粒的实验中，他们观察到有时候颗粒会堆积形成涂层而不是冲蚀（Steenkiste 和 Smith，2003）。这项技术在欧洲[㊀]和美国[㊁]申请了专利。从 1994 年起，其中的一个发明人——Papyrin 教授进入了由美国 MI，Ann Arbor，国家加工科学中心资助的一个联营企业。这个企业包括了几个主要的美国公司，例如，福特，通用电气和通用摩托，他们研究了冷喷涂技术技术发展的可能性（Mc Cune 等，1995）。目前，有两家公司提供商业化的冷喷系统：CGT（德国 Ampfing）和 K-Tech（美国，NM，Albuquerque）。

3.9.2 原理

典型的冷喷系统的示意图见图 3-17 所示。气体，通常是 N_2 或者 He，压缩至 3.5MPa 并通过加热线圈被加热至 873K，被引进至收敛 - 发散喷嘴后，工作气体急剧扩张至“超声速”，粉末被注入至喷嘴喉部，它被加速并被加热，但其温度远低于熔点。图 3-18 是一个商业化的冷喷系统。

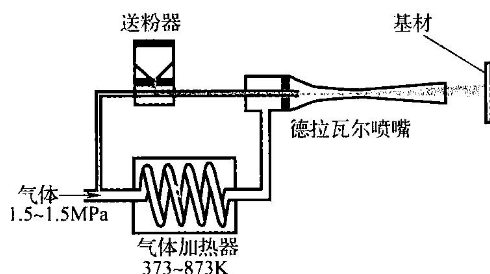


图 3-17 冷喷方法的原理
（根据 Stoltenhoff 等，2002）

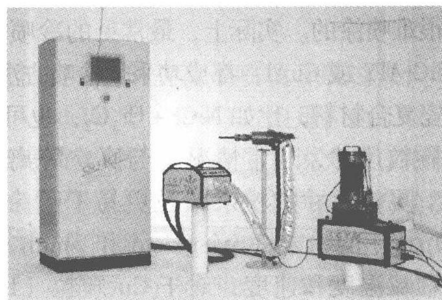


图 3-18 商业化的冷喷系统外观
复印得到了德国，Ampfing，冷气体技术公司（CGT）的许可

㊀ Allkimov, A. P., Papyrin, A. N., Kosarev, V. F., Nesterovich, N. I. 和 Shushpanov, M. M. (1995). 用于涂层的方法和装置，欧洲专利 0 484 533 B1，1 月 25。

㊁ Allkimov, A. P., Papyrin, A. N., Kosarev, V. F., Nesterovich, N. I. and Shushpanov, M. M. (1994). 用于涂层的气动力喷涂方法，美国专利 5 302 414，4 月 12。

3.9.3 工艺参数

1. 工作气体

● 化学成分：空气，N_2，He 和它们的混合物。当需要喷涂更多类型的粉末时候，要采用 He 作为工作气体，但是这种气体很昂贵，因此在工业应用时回收系统是必需的（Lauricelle 和 Jaynes，2003）。这种回收系统一般可回收大约 95%，气体但是喷涂必须在一个密闭的箱内进行[⊖]。

● 工作气体流量：据报道普通大气的流量为 18 ~ 20g/s（Steenkiste 和 Smith，2004）。CGT 的气体加热器可以在少于 1min 的时间将 $90m^3$ 的气体加热至工作温度（Richter 等，2002）。

● 压力和温度，入口气压值为 1.4 ~ 2.5MPa，据报道出口气体温度可高达 1000K（Stoltenhoff 等，2002）。

2. 喷嘴

喷嘴有一个收敛-扩张的形状（"德拉瓦尔"喷嘴）。热气流在收敛段达到声速而在扩张段的速度超过声速。喷嘴出口处形状通常是圆形的，但 Steenkiste 和 Gorkiewicz 也报道过形状为方形的喷嘴（尺寸为 2 × 10mm 或者 5 × 12.5mm）。

3. 粉末

● 选择原则：目前冷喷涂系统只能喷涂可以塑性变形的材料，由于陶瓷不能按这种方式进行变形而聚合物采用冷喷又意义不大，剩下的材料就只能是金属或者合金了。由于一种晶体结构的金属具有相似的变形，因此可以按此进行如下分类（Vlcek 等，2003）：

- 面心立方结构金属（f.c.c）比如 Al，Cu，Ag，Au，Pt，Ni 和 γ-Fe；
- 体心立方结构金属（b.c.c），比如 W，Ta，Mo，Nb，V，Cr，α - Fe 和 β - Ti；
- 密排六方结构金属（h.c.p），比如 Cd，Zn，Co，Mg，和 Ti。

面心立方金属具有很多的滑移面，因此它们很容易发生塑性变形。而密排六方结构的金属变形性能略差，体心立方的金属可变形性能最差。另外一个决定喷涂性能的指标是材料的熔点。低熔点对于冷喷涂是有利的，另外一方面，易于应变硬化的材料，比如 317L 不锈钢，TiAl8V4 合金，是很难喷涂的。实际上，最常见的冷喷材料是 Cu，还有一些重要的材料和合金，比如 Ta，NiCr，NiCrAlY 或 CuAl，都成功采用冷喷方法喷涂。上述大多数材料都使用氦气进行喷涂。此外，金属陶瓷复合材料，比如 $NiCr + Cr_3C_2$，也可以采用这种方法进行喷涂（McCune 等，1995）。

● 颗粒尺寸，通常情况下与真空等离子弧喷涂粉末尺寸类似，也就是说，在 5 ~ 20μm 范围内。更小尺寸的粉末颗粒更易于喷涂，但是却很难送粉。也报道过成功喷涂更大颗粒（至 200μm）的粉末（Steenkiste 和 Smith，2004）。

● 颗粒温度和速度，对于 Cu 颗粒（15μm），工作气体为氮气，采用优化的工作气压和温度，计算得到的颗粒温度和速度为：$T_p = 500K$，$v_p = 600m/s$。

● 粉末送进方向：绝大多数冷喷系统是轴向送粉。

4. 基材

涂层被成功喷涂于在金属和陶瓷基体。基体表面粗化并不是必须的，甚至在抛光基材表

⊖ Heinrich，P. and Krömer，W.（2002）. 冷喷涂和回收氦气的方案，德国，Unterschleissheim，Linde AG 的产品手册。

面都可以制备出结合很好的涂层。

5. 主要工艺参数

如下的工艺参数对涂层性能起最主要的决定作用（Freslon，2003；Steenkiste 和 Smith，2004）：

- 工作气体温度。
- 工作气体压力。
- 工作气体的成分。
- 粉末颗粒尺寸分布。
- 喷涂距离。
- 喷嘴形状。

3.9.4　涂层性能

冷喷 Cu 涂层的结合强度据报道在 26 ~ 44MPa，喷涂 Al 涂层结合强度在 33 ~ 35MPa，它们的孔隙率则分别是 4.5% 和 3.7%（Steenkiste 和 Smith，2004）。据报道，Steenkiste 和 Gorkiewicz（2004）喷涂 Ta 涂层结合强度在 26 ~ 62MPa。根据 Stoltenhoff 等人（2004）的研究，涂层的厚度可以从 250μm（NiCr）到 650μm（Al）。这些研究者都发现涂层中氧含量（质量分数）只有轻微的增长，比如 NiCr 粉末中氧含量 0.10%，而喷涂态涂层含氧量 0.12%。

3.10　热喷涂技术的新发展

至今，热喷涂技术仍在不断发展中，其发展大体上按照 3.1 节所描述的方向，并且在一些特殊的应用场合有新的进展。比如：

- 采用微束等离子在很小区域喷涂涂层；
- 采用旋转等离子弧喷涂（‘RotaPlasma™’）进行圆形缸体内壁喷涂。

Fauchais 等（2001）对一些非常规的等离子喷枪进行了介绍。热喷涂技术可能将在下述领域具有很好的应用前景。

- 在 Limoges 大学 Fauchais 教授带领的研究组对轴向送粉的等离子喷枪开展过很长时间的研究。这个实验室研究了空心阴极的直流等离子喷枪（Vardelle 等，1994）。但是，由于粉末经常积聚在阴极头部，因此需要更换整个阴极。这使得电极寿命相对于工业应用来说太过于短暂。加拿大 BC Vancouver 西北大学取得了突破性的进展。这包括使用在三个阴极之间的送粉喷嘴。Axial Ⅲ™成为加拿大 BC，Richimond 西北 Mettech 公司的商业化产品。这个技术中采用混合等离子气体，也就是 $Ar + N_2 + H_2$ 混合气体，流量 240L/min，电流大约为 150A（Burges，2002）。根据 Metttech 公司的产品手册，采用 Axial Ⅲ™喷涂氧化铝喷涂速率可达到 150g/min。
- 三阴极喷枪中，整个电弧被分成了三个独立分开的电弧（图 3-19）。

瑞士 Wohlen 的美科公司（Sulzer Metco AG）向市场上推出了由 Landes 教授发明的 Triplex ™喷枪（Landes，1992）。目前，这种喷枪已经“出租”给大客户公司（Barbezat，2003）。至今关于 Triplex ™的情况，它可以工作在电流从 200A 至 600A 范围内，电压可从 45V 变到 100V。等离子气体是 Ar + He，最大气流量大约是 Ar 为 60L/min，He 气为 40L/min（Zieerhut 等，1998）。电弧的波动很小，这将喷涂系统的噪声减小至 90dB。这类喷枪可产生很

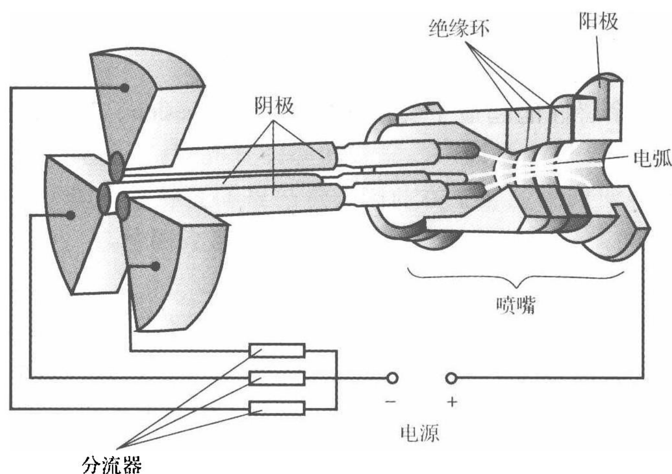


图 3-19 三阴极喷枪结构（Zierhut 等，1998）

复印源于 J. Zierhut 等（1998），'Triplex-an innovative three-cathode plasma torch'，在国家热喷涂大会论文 1998 热喷涂：面向 21 世纪的挑战 C. Coddet（Ed.），ASM International，Materials Park，OH，USA，pp. 1419-1424

高的喷涂效率，据报道，Triplex ™喷涂氧化铝可达到 120g/min（Barbezat 等，1999）。

● 液料喷涂是获得超细结构涂层的方法，因为采用气力输送 5 ~ 10μm 甚至更细的粉末时送粉会不稳定，所以直接使用超细粉末进行喷涂并不是制备涂层的好方法，尤其是陶瓷材料，不能用传统的送粉器输送。图 3-20 显示了液料喷涂的示意图，连在等离子喷枪上的液料雾化器的外观如果 3-21 所示。

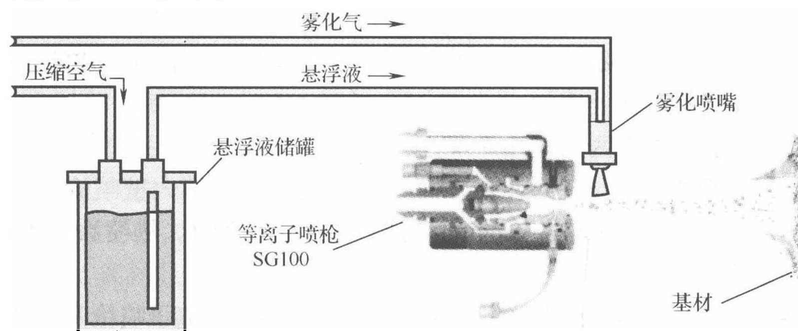


图 3-20 液料喷涂原理

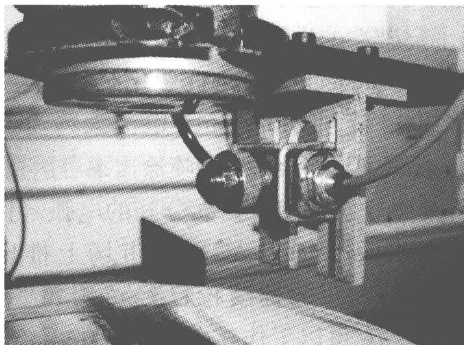


图 3-21 连接在等离子喷枪上的悬浮液雾化器（Tomazek 和 Pawlowski，2004）

这套系统安装在法国，Villeneuve d'Ascq 国立里尔高等化学学院

表3-2显示了可以以悬浮液形式用来喷涂的材料，主要有如下两种可能性：

表3-2 适用于热喷涂的液态前驱体悬浮液

序号	应用领域	溶液成分	喷涂方法	后处理	最终涂层	参考文献
1	绝缘	异丙醇铝与蒸馏水和硝酸	APS	在大气中873～1273K回火	AlOOH，γ-Al_2O_3 δ-Al_2O_3	Karthikeyan等，1998
2	绝缘	Al（NO_3）$_3$·$9H_2O$	FS	无	α-Al_2O_3	Tikkanen等，1997
3	绝热TBC	锆盐和钇盐的水溶液	APS	无	四方ZrO_2	Padture等，2001；Bhatia等，2002；Xie等，2003

－制备液态前驱体的溶液，如金属-无机盐，如，硝酸铝（见表3-2中（2）），溶液在焰流或者射流中进行反应，形成小的固态颗粒。

－制备悬浮液，其中富含与涂层成分一样的细小颗粒形成的，这种情况下可借鉴原来采用浆料制备粉末的经验（Masters，1985）。

采用液料或者悬浮液制备的涂层比起采用粉末制备的涂层来说，具有更小的表面积。它们也更薄一些，但由于很大一部分能量被用于蒸发雾化液体，所以还需要更多的化学能或者电能进行喷涂。采用溶液或者悬浮液喷涂最重要的使用场合是纳米结构涂层它们具有优异力学性能和电学性能的。它最重要的优势是成本低。事实上，液料喷涂涂层光滑的表面使得其不需要再进行喷涂后处理。最后，液料喷涂可以成为采用粉末喷涂之后最后的一步，因为仍然利用原来的喷枪，这样将形成一种晶粒尺寸呈梯度分布的涂层（Tomaszek和Pawlowski，2004）。

● 旋转等离子喷枪，这种喷枪可在缸体内壁进行喷涂，如瑞士Wohlen的苏尔寿-美科（Sulzer Metco AG）公司已有的“旋转等离子RotaPlasma TM”的商业化产品。它们最主要的用途就是汽车发动机气缸内壁（Barbezat，2004）。

● 微束等离子喷枪，其射流直径在2～4mm，长度在30～50mm，可以被用来在很小工件面上喷涂难熔金属。（Fauchais等，2001，Li和Sun，2004）。

● 具有层流特征的等离子弧喷枪，它产生长的等离子柱，使得电弧电压在60～80V的范围，电流在500～600A（Fauchais等，2001，Ma等，2005）。

● 水稳等离子喷枪 采用水蒸气为等离子气体的水稳喷枪（图3-22）。尽管人们了解这种喷枪的原理已有很多年（Zverina和Vesely，1976）但其发明人在商业化上并未取得一致，从而限制了这项技术的完善（Chraka，2003）。这个问题似乎已被解决了，现在美国已有商业化的这种类型的喷枪。它最主要的用途就是喷涂氧化物陶瓷，具有很高的生产效率，粉末沉积可达1000g/min（WSP 500，1997）。这样的喷枪非常适合于印刷业和造纸业大的轧辊上。

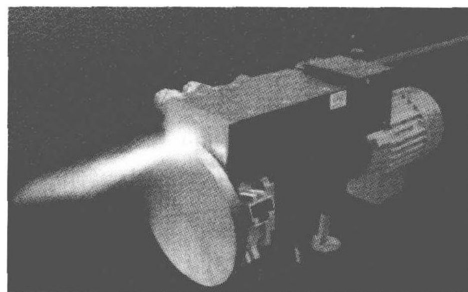


图3-22 WSP 500型水稳等离子弧喷枪

复印得到USA，CA Santa FeSprings，HAI，先进材料专家公司的许可

● 具有大内孔喷嘴的感应等离子弧喷涂，其

喷嘴内孔直径甚至可达50mm，（典型的直流等离子喷嘴直径在6~8mm）。由于感应等离子喷枪的电极是喷嘴外部的线圈，喷涂涂层不会由于电极材料的磨损而污染（Nutsch和Dzur，1996）。在常规的感应等离子系统中，等离子射流比直流等离子喷枪要短很多（长度约为后者的1/25~1/15）。同样，感应等离子系统可避免与周围大气的接触，使得涂层材料理论上不会氧化。另外一方面，感应等离子采用大的颗粒（直至150μm），并可制造金属块体材料。Boulos教授在Sherbook大学领导的研究小组和他的Techna公司（加拿大，Qu，Sherbrooke）认为，这项技术发展的下一步是真空感应等离子弧喷涂（Mailhot等，1998）。喷嘴具有“德拉瓦尔”的外形，其临界喉口直径为10mm，喷涂时候的动压大约是47kPa。这个系统已经被证明成功用于喷涂致密YSZ涂层，有望用于SOFC涂层。

• 高能等离子喷枪，Morishita与Whitfield（1998），Morishita（1991）和Bunya等（1992）等相继报道了用于喷涂的高能喷枪。后者研究的是一个双阳极的喷枪。高能⊖等离子弧喷涂通过“阳极分节”来增大了阳极和阳极之间的距离，电弧是在阴极与最接近的那一节阳极点燃，然后转移至第二节阳极。因此，阳极和阴极之间的电压增大（电压可达400~500V，电流大约为500A，比如，Plajet™喷枪），更多的电能被输送到等离子体上。高能等离子喷涂时，等离子工作气体可达到500L/min，这使得等离子体增多，涂层制备效率变得很高，当喷涂距离在18~28cm时候，粉末消耗量达150g/min（Jungklaus等，1996）。这项技术非常适合于大轧辊制备陶瓷涂层，它与水稳等离子弧喷涂在同一个应用市场上竞争。所喷涂的涂层显示出非常优异的性能，Jungklaus等（1996）和Plazjet（1996）报道了热喷涂Cr_2O_3涂层最高的硬度，分别是1775HV3和2100HV3。

• 水下等离子弧喷涂（UPS），这方面研究最初开始于英国，Edinburgh，Heriot-Watt大学和德国亚琛大学（Lugscheider和Bugsel，1988）。水下喷涂采用典型的电弧喷涂喷枪，但使用略高一些的工作气流量及更小的喷涂距离（大约20mm），它能在近海或者水下进行涂层制备，水下喷涂可以被粗略分为以下几类（Mianmi等，1998）：

- 干法，这种方法中，采用一个工作仓隔绝了工作的空间，这种方法的缺陷是成本很高。

- 湿法，这种方法仅采用一个或更大或更小的孔洞隔绝了工作空间。可以用连接在喷枪上距离喷涂基材几个毫米的双层直管帮助下，通入压缩空气或者水帘进行屏蔽。

工作空间充满了等离子气体，这使得喷涂易氧化的材料（如Ti），也能获得较好的涂层性能。

• Vollrath（1992）研发了脉冲等离子弧喷涂技术。在这种喷枪中，一个电子开关控制电弧以高达2000Hz的频率从最接近的阳极到的最远的阳极间移动。这类喷枪及其相关的权利被一个主要的生产喷涂设备的公司购买到，随后，消失了一段时间以避免与它们的喷枪相竞争。最近，Whiterspoon等人（2002）报道了他们基于脉冲等离子的另外一种技术。这项技术在一个很小的绝缘细管内采用高能放电，将工作气体加热至高于11600K，并将局部压力增加至高于100MPa。产生的等离子在筒中急剧膨胀，整个过程类似于爆炸喷涂。放电采用的能量E从1J到1MJ，这使得瞬间的能量P可达到100kW~1GW。实验证明这项技术以1Hz的脉冲频率，粉末颗粒速度可到超过2000m/s。如果得到进一步发展，这项技术有可能与爆炸喷涂和高速火焰喷涂技术在喷涂碳化物耐磨涂层的市场上进行有力的竞争。

⊖ 有时候，这项技术也被认为是高热焓等离子弧喷涂。

参考文献

[1] Alkhimov, A.P., Kosarev, V.F. and Papyrin, A.N. (1990). Method of cold gas-dynamic deposition *Sov. Phys. Dokl.*, 35(12), 1047–1049 Transl. American Inst. of Phys., 1991.

[2] Barbezat, G. (2003). Personal Communication.

[3] Barbezat, G. (2004). Application des dépôts projetés dans l'industrie automobile, in *Projection Thermique: Procédés, Revêtements, Applications*, Post-graduate formation MS12 of CNAM CACEMI, Paris, 21–22 October.

[4] Barbezat, G., Zierhut, J. and Landes, K.D. (1999). Triplex – a high performance plasma torch, in *United Thermal Spray Conference*, E. Lugscheider and P.A. Kammer (Eds), DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 271–274.

[5] Bhatia, T., Özturk, A., Xie, L., Jordan, E.H., Gell, M., Ma, X. and Padture, N.P. (2002). Mechanism of ceramic coating deposition in solution–precursor plasma spray, *J. Mater. Res.*, 17, 2363–2372.

[6] Bick, H. and Jürgens, W. (1983). Advanced high velocity thermal spraying of metallic and ceramic powders, in *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference*, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 92–94.

[7] Borisov, Yu.S., Stachov, E.A. and Klimenko, V.S. (1990). Detonation spraying: equipment, materials and applications, in *Thermische Spritzkonferenz TS90*, Vol. 90, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 26–32.

[8] Bouyer, E., Henne, R., Müller-Steinhagen, H., Schäfer, D. and Asano, H. (2003). Improved heat transfer by RF plasma produced structured surfaces, in *Thermal Spray: Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and Marple B. (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 559–566.

[9] Braguier, M. and Tueta, R. (1980). Supersonic and vacuum arç plasma spraying apparatus characteristics and application to metallic coatings, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, Netherlands, pp. 167–72.

[10] Browning, J.A., Matus, R.J. and Richter, H.J. (1995). A new HVOF thermal spray concept, in *Thermal Spraying Current Status and Future Trends*, A. Ohmori (Ed.), High Tempere. Soc. Japan, Osaka, Japan, pp. 7–10.

[11] Bunya, A., Tateno, H., Kitoh, M., Fukami, S., Itoh, T. and Nagasaka, H. (1992). A plasma spraying system with two cathodes, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 99–110.

[12] Burgess, A.W. (2002). Hastelloy C-276 parameter study using the axial III plasma spray system, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002 Essen*, E. Lugscheider and C.C. (Eds), Berndt DVS Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 516–518.

[13] Carlson, R. and Heberlein, J. (2001). Effects of operating parameters on high definition single wire arc spraying, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C Berndt, K.A. Khor and E. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 447–453.

[14] Chang, C.H. and Moore, R.L. (1995). Numerical simulation of gas and particle flow in a HVOF torch, *J. Therm. Spray Technol.*, 4, 358–366.

[15] Chraska, P. (2003). Personal Communication.

[16] Cosack, T., Pawlowski, L., Schneiderbanger, S. and Sturlese, S. (1992). TBC on turbine blades by plasma spraying with improved cooling, in *Proceedings of 37th ASME Int. Gas Turbine & Aeroengine Congress and Exposition*, Köln, Germany, June 1–4, ASME, New York, NY, USA, paper 92-GT-319.

[17] Deram, V., Minichiello, C., Vannier, R.N., Le Maguer, A., Pawlowski, L. and Murano, D. (2002). Microstructural characterizations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 166, 153–159.

[18] Dorier, J.-L., Hollenstein, C., Salito, A., Loch, M. and Barbezat, G. (2000). Influence

of external parameters on arc fluctuations in a F4 dc plasma torch used for plasma spraying, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt, (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 37–43.

[19] Drzeniek, H. and Steffens, H.-D. (1987). Cored tube wires for arc and flame spraying, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 33–40.

[20] Ducos, M. (1989). Atmosphere and temperature controlled plasma spraying thick coatings and coating on composite resin fibre, in *12th International Thermal Spray Conference*, The Welding Institute, Abington Hall, Abington Cambridge CB1 GAL, UK, Paper 66.

[21] Dvorak, M. and Torday, R. (1996). HVOF coatings produced at increased combustion chamber pressures, in *Thermische Spritzkonferenz TS96*, Vol. 175, DVS, Düsseldorf, Germany,pp. 6–9.

[22] Fauchais, P., Vardelle, A. and Dussoubs, B. (2001). Quo vadis plasma spraying?, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor, and E. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 4–5.

[23] Fisher, I.A. (1972). Variables influencing the characteristics of plasma sprayed coatings, *Int. Metal. Rev.*, 17, 117–129.

[24] Freslon, A. (2003). Dépôts résistants à la corrosion par la projection à froid, in *1st International Meeting on Thermal Spraying*, L. Pawlowski (Ed.), ENSCL, Lille, France, 3–4 December, pp. 185–185 unpublished conference proceedings.

[25] Fridlyand, M.G. (1995). Effect of reactive plasma-forming gases on plasma spray operating conditions: a technical note, *J. Therm. Spray Technol.*, 4, 137–142.

[26] Fukushima, T. and Kuroda, S. (2001). Oxidation of HVOF sprayed alloy coatings and its control by a gas shroud, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 527–532.

[27] Gage, R.M., Nestor, D.M. and Yenni, Y.M. (1962). Collimated electric arc powder deposition process, *US Patent*, 3 016 447.

[28] Gerdien, H. and Lotz, A. (1922). *Wissen. Veröffen. Siemens Werken*, 2, 489–496.

[29] Giannini, G. and Ducati, A. (1960). Plasma stream apparatus and method, *US Patent* 2 922 869.

[30] Grasset, G. (2003). Projection thermique et codéposition électrolytique, deux alternatives, in *1st International Meeting on Thermal Spraying*, L. Pawlowski (Ed.) ENSCL, Lille, 3–4 December, pp. 197–202 unpublished conference proceedings.

[31] Henne, R., von Bradke, M., Schnurnberger, W. and Weber, W. (1986). Development and manufacture of electrolyzer components applying plasma under reduced pressure, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 61–71.

[32] Ingham, H.S., Jr and Fabel, A.J. (1975). Comparison of plasma spray gases, *Weld. J.*, 54, 101–105.

[33] Irving, R., Knight, R. and Smith, R.W. (1993). The HVOF process – the hottest topic in the thermal spray industry, *Weld. J.*, July, 25–30.

[34] Jackson, J.E. (1969). Method of shielding gas effluent, *US Patent* 347 347.

[35] Jäger, D., Stover, D. and Schlump, W. (1992). High pressure plasma spraying in controlled atmosphere up to two bars, in *Proceedings of the 13th International Thermal Spray Conference*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 69–74.

[36] Janisson, S., Vardelle, A., Coudert, J.F., Meillot, E., Pateyron, B. and Fauchais, P. (1999). Plasma spraying using Ar–He–H_2 gas mixtures, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 545–552.

[37] Jugklaus, H., Lugscheider, E., Schwier, G., Heinrich, P. and Mathesius, H. (1996). Ceramic coatings by high power plasma spraying (HPPS), in *Thermische Spritzkonferenz TS96*, Vol. 175, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 44–48.

[38] Kadyrov, V. (1988). Detonation gas powder technique, in *Proceedings of the International Symposium on Advances in Thermal Spraying Technologies and Allied Coatings*, High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 43–48.

[39] Kadyrov, E. and Kadyrov, V. (1995). Gas dynamical parameters of detonation powder

spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, **4**, 280–286.
[40] Karthikeyan, J., Berndt, C.C., Reddy, S., Wang J.-Y., King, A.H. and Herman, H. (1998). Nanomaterial deposits formed by DC plasma spraying of liquid feedstock, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 121–128.
[41] Keller, S., Tommer, P., Clarke, R. and Nicoll, A.R. (1995). Key factors in the development of plasma spray systems and the spray process, in *Thermal Spraying – Current Status and Future Trends*, A. Ohmori (Ed.), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 275–281.
[42] Kreye, H. (1991). High velocity flame spraying – process and coating characteristics, in *2nd Plasma-Technik-Symposium*, Blum-Sandmaier, S., Eschnauer, H., and Nicoll, A.R. (Eds), Vol. 1, Plasma Technik, Wohlen, Switzerland, pp. 39–47.
[43] Kreye, H., Fandrich, D., Müller, H.-H. and Reiners, G. (1986). Microstructure and bond strength of WC–Co coatings deposited by hypersonic flame spraying, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 121–128.
[44] Landes, K. (1992). Plasmaspritzgerät zum Versprühen von festen, pulverförmigem oder gasförmigen Material *German Patent.* DE 41 05 407 A1 of 21 February.
[45] Lauricelle, F. and Jaynes, S. (2003). Helium recovery: design consideration for cold spray systems, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science, Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 113–116.
[46] Li, C.-J. and Sun, B. (2004). Microstructure and property of Al_2O_3 coating microplasma sprayed using a novel hollow cathode torch, *Mater. Lett.*, **6**, 179–183.
[47] Loch, M., Barbezat, G. and Meyer, P. (2002). Progress in the area of low pressure plasma spraying, in *ITSC 2002 Essen, Proceedings of the International Thermal Spray Conference* E. Lugscheider and C.C. Berndt, (Eds), DVS Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 347–350.
[48] Lugscheider, E. and Bugsel, B. (1988). Underwater plasma spraying, in *1st Plasma-Technik-Symposium*, Vol. 3, Eschnauer H., Huber P., Nicoll A.R., Sandmaier S., (Eds.) Plasma Technik, Wohlen, Switzerland, pp. 55–62.
[49] Ma, W., Pan, W.X. and Wu, C.K. (2005). Preliminary investigations on low pressure plasma spray processing, *Surf. Coat. Technol.*, **191**, 166–174.
[50] Mailhot, K, Gitzhofer, F. and Boulos, M.I. (1998). Supersonic induction plasma spraying of yttria stabilised zirconia films, in *Thermal Spray, Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1419–1424.
[51] Marantz, D.R. (1974). The basic principles of electric-arc spraying, in *The Science and Technology of Surface Coatings*, B.N. Chapman and J.C. Anderson, (Eds), Academic Press, London, UK, pp. 308–321.
[52] Mash, D.R., Weare, N.E. and Walker, D.L. (1961). Process variables in plasma jet spraying, *J. Met.*, 4, 473–478.
[53] Masters, K. (1985). *Spray Drying Handbook*, George Godwin, London, UK.
[54] McCune, R.C., Hall, J.N., Papyrin, A.N., Riggs II, W.L. and Zajchowski, P.H. (1995). An exploration of the cold gas-dynamic spray method for several materials systmes, in *Advances in Thermal Spray Science and Technology*, C.C. Berndt and S. Sampath (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1–5.
[55] Minami, N., Hongawa, T., Nojiri, Y., Nishida, Arata, T. and Katsumura M. (1998). Study on underwater thermal spraying, in *Thermal Spray, Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1381–1386.
[56] Morishita, T. (1991). Coatings by 250 kW plasma jet spray system, in *2nd Plasma-Technik-Symposium*, Vol. 1, Plasma Technik, Wohlen, Switzerland, pp. 137–142.
[57] Morishita, T. and Whitfield, R.W. (1988). Study on extended-arc plasma jet spray system at 175 kW, in *Proceedings of the International Symposium on Advances in*

Thermal Spraying Technologies and Allied Coatings, High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 95–98.
[58] Muehlberger, E. (1973). A high energy plasma coating process, in *Proceedings of the 7th International Metal Spraying Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, pp. 245–256.
[59] Nutsch, G. and Dzur, G. (1996). Plasma spraying with inductively coupled plasma as a process variation of the atmospheric plasma spraying, in *Thermische Spritzkonferenz TS96*, Vol. 175, DVS, Lugscheider E. (Ed.) Düsseldorf, Germany, pp. 48–52.
[60] Oberkampf, W.L. and Talpallikar, M. (1996a). Analysis of a HVOF thermal spray torch. Part 2: computational results, *J. Therm. Spray Technol.*, 5, 62–68.
[61] Oberkampf, W.L. and Talpallikar, M. (1996b). Analysis of a HVOF thermal spray torch. Part 1: numerical formulation, *J. Therm. Spray Technol.*, 5, 53–61.
[62] Okada, M. and Maruo, H. (1968). New plasma spraying and its application, *Br. Weld. J.* **15**, 371–386.
[63] Padture, N.P., Schlichting, K.W., Bhatia, T., Özturk, A., Cegeten, B., Jordan, E.H., Gell, M., Jiang, S., Xiao, T.D., Strutt, P.R., Garcia, E., Miranzo, P. and Osendi, M.I. (2001). Toward durable TBC with novel microstructures deposited by precursor plasma spray, *Acta Mater.*, **49**, 2251–2257.
[64] Pawlowski, L. (1975). Some properties of arc plasma sprayed tantalum coatings, in *International Round Table on Study and Applications of Transport Phenomena in Thermal Plasma*, Odeillo, France, 12–16 September, Paper IV.4 unpublished conference proceedings.
[65] Pawlowski, L. (1980). The vacuum plasma sprayed copper and tantalum coatings, in: *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 299–305.
[66] Pawlowski, L., Gross, A. and McPherson, R. (1991). Microstructure of plasma sprayed $YBa_2Cu_3O_x$ high-temperature superconductor, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3803–3808.
[67] Plazjet (1995). Catalogue of TAFA, Concord, CA, USA.
[68] Poorman, R.M., Sargent, H.B. and Lamprey, H. (1955). Method and apparatus utilizing detonation wave for spraying and other purposes. *US Patent* 2 714 553.
[69] Richter, P., Krömmer, D.W. and Heinrich, P. (2002). Equipment engineering and process control for cold spraying, in *Proceedings of International Thermal Spray Conference 2002 Essen*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 375–379.
[70] Rudzki, G.J. (1983). *Surface Finishing Systems*, Finishing Publications Ltd, Teddington, UK.
[71] Sakaki, K. and Smimizu, Y. (2001). Effect of the increase in the entrance convergent section length of the gun nozzle of HVOF and GGC processes, *J. Therm. Spray Technol.*, **10**, 487–496.
[72] Sampson, E. (1993). Advances in thermal spray coatings broaden their applications, *Weld. J.*, July, 39–41.
[73] Schiefer, M.F.O., Voyer, J., Gärtner, F. and Qi, X. (2002). Corrosion behaviour of high velocity combustion wire sprayed coatings, in *Proceedings of International Thermal Spray Conference 2002 Essen*, E. Lugscheider and C.C. Berndt, (Eds), DVS Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 553–558.
[74] Schmidt, H. and Matthäus, D. (1980). Stage of development of the arc metal arc spraying systems: experiences and data, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, Netherlands, pp. 225–231.
[75] Schoop, M.U. and Guenther, H. (1917). *Das Schoopsche Metallspritverfahren*, Franck Verlag, Stuttgart, Germany.
[76] Schwarz, E. (1980). Detonation for nuclear and related industries, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, Netherlands, pp. 91–101
[77] Schwenk, A., Nutsch, G. and Gruner, H. (2003). Modified nozzle for the atmospheric

plasma spraying, in *Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 573–579.

[78] Smith, C.W. (1974a). The basic principles of flame spraying, in *Science and Technology of Surface Coatings*, B.N. Chapman and J.C. Anderson (Eds), Academic Press, London, UK, pp. 271–279.

[79] Smith, R.G. (1974b). The basic principles of detonation spraying, in *Science and Technology of Surface Coatings*, B.N. Chapman, and J.C. Anderson (Eds), Academic Press, London, UK, pp. 262–270.

[80] Steenkiste, van T., and Gorkiewicz (2004). Analysis of tantalum coatings produced by the kinetic spray process, *J. Therm. Spray Technol.*, 13, 265–273.

[81] Steenkiste, van T. and Smith, J.R. (2004). Evaluation of coatings produced via kinetic and cold spraying processes, *J. Therm. Spray Technol.*, 13, 274–282.

[82] Steffens, H.-D. and Nassenstein, K. (1996). The 'Sonarc' process: combination of arc and HVOF spraying, in *Thermische Spritzkonferenz TS96*, Vol. 175, DVS, Lugscheider E. (Ed) Düsseldorf, Germany, pp. 53–57.

[83] Stetson, A.R. and Hauck, C.A. (1961). Plasma spraying technique for toxic and oxidizable materials, *J. Met.*, 13, 479–482.

[84] Stoltenhoff, T., Voyer, J. and Kreye, H. (2002). Cold spraying – state of the art and applicability, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002 Essen*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 366–374.

[85] Swank, W.D., Fincke, J.R., Haggard, D.C., Irons, G. and Bullock, R. (1994). HVOF particle flow field characteristics, in *Thermal Spray Industrial Applications*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, pp. 319–324.

[86] Takeda, K., Ito, M. and Takeuchi, S. (1990). Properties of coatings and applications of low temperature plasma spray, *Pure Appl. Chem.*, 62, 1773–1782

[87] Taylor, T.A., Overs, M.P., Gill, B.J. and Tucker, R.C., Jr (1985). Experience with MCrAl and TBC produced via inert gas shouded plasma deposition, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 3, 2526–2531.

[88] Thornton, J.A. (1982). Plasma in deposition processes, in *Deposition Technologies for Films and Coatings*, R.F. Bunshah (Ed.), Noyes Publishers, Park Ridge, NJ, USA, pp. 19–62.

[89] Tikkanen, J., Gross, K.A., Berndt, C.C., Pitkänen, V., Keskinen, J., Raghu, S., Rajala, M. and Karthikeyan, J. (1997). Characteristics of the liquid flame spray process, *Surf. Coat. Technol.*, 90, 210–216.

[90] Tomaszek, R. and Pawlowski, L. (2004). Unpublished data.

[91] Tucker, R.C., Jr (1982). Plasma and detonation gun deposition techniques and coating properties, in *Deposition Technologies for Films and Coatings*, R.F. Bunshah (Ed.), Noyes Publishers, Park Ridge, NJ, USA, pp. 454–489.

[92] Vardelle, M., Vardelle, A., Fauchais, P. and Saray, I. (1994). Comparison of classical and axial injection torches for spraying alumina coatings, *Mater. Manufact. Proc.*, 9, 735–755.

[93] Vinayo, M.E., Gaide, L., Kassabji, F. and Fauchais, P. (1985). Optimization of some spraying parameters under low pressure and controlled atmosphere, in *Proceedings of the 7th* International, Symp. Plasma Chemistry C.J. Timmermans (Ed.), IUPAC, Eindhoven, The Netherlands, pp. 1161–1166.

[94] Vlcek, J., Gimeno, L., Huber, H. and Lugscheider, E. (2003). A systematical approach to material eligibility for the cold spray process, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple, (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 37–44.

[95] Vollrath, J.D., Doolette, A. and Ramakrishnan, S. (1992). The electronic plasma gun, in *Proceedings of the 13th International Thermal Spray Conference*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 117–120.

[96] Vuoristo, P.M.J, Niemi, K.J. and Mäntylä, T.A. (1992). On the properties of detonation gun and plasma sprayed ceramic coatings, in *Proceedings of the 13th International*

Thermal Spray Conference, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 171–175.

[97] Waldie, B. and Harris, W.K. (1983). Plasma spraying underwater, in *Proceedings of the 6th International* Symposium on Plasma Chemistry, Montreal, QU, Canada, 24–28 July, Boulos M.I. and Munz R.J. (Eds.), Paper B-3-4.

[98] Whiterspoon, F.D., Massey, D.W., Kincaid, R.W., Whichard, G.C. and Mohzi, T.A. (2002). High velocity pulsed plasma thermalspray. *J. Therm. Spray Technol.*, **11**, 119–128.

[99] Wilms, V. (1980). LPPS depositited coatings for the protection against hot gas corrosion – a first evaluation, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 317–324.

[100] WSP 500 (1997). Catalogue of Hardface Alloys, Santa Fe Springs, CA, USA.

[101] Xie, L., Ma, X., Jordan, E.H., Padture, N.P., Xiao, D.T. and Gell M. (2003). Identification of coating deposition mechanisms in the solution–precursor spray process using model spray experiments, *Mat. Sci. Eng. A*, **362**, 204–212.

[102] Yang, Y.M., Liao, H. and Coddet, C. (1995). New performance for HVOF thermal spraying systems with use of natural gas, in *Thermal Spraying – Current Status and Future Trends*, A. Ohmori, (Ed.), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 307–312.

[103] Zierhut, J., Halsbeck, P., Landes, K.D., Barbezat, G., Muller, M. and Schutz, M. (1998). Triplex – an innovative three-cathode plasma torch, in *Thermal Spray, Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet, (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1419–1424.

[104] Zverina, K. and Vesely, V. (1976). Materials used for technologies of plasmatic spraying on the base of water stabilized plasma burners, in *Proceedings of the 8th International Thermal Spray Conference*, American Welding Society, Miami, FL, USA, pp. 252–258.

第 4 章　喷涂后处理

在最近的十年，喷涂后处理被广泛认为是决定涂层质量的关键（Pawlowski，1998），因此人们开发了许多新的后处理技术并用在热喷涂涂层的处理上。除了放电等离子烧结（Prawara 等，2003），激光冲击处理（Schnick 等，1999）等新技术外，传统的后处理技术，比如激光釉化，或者化学浸渍，也发展了很多新的使用场合。最后，如磨削、抛光、研磨等技术在制备耐磨涂层中仍然扮演着重要的角色。

4.1　热处理

喷涂涂层的热处理通过以下几种方式实现：

- 电磁加热，涉及下述能量来源：放电等离子烧结；微波；激光；电子束。
- 炉内热处理。
- 火焰燃烧处理。

最近，相当多的研究工作集中于放电等离子烧结和激光处理。而许多在工业应用的喷涂涂层要被送入炉内进行热处理或者火焰处理，后者如火焰喷涂自熔合金工艺的一个步骤。

4.1.1　电磁处理

1. 放电等离子烧结

放电烧结（图 4-1）是用来对材料进行快速烧结的技术，与热压有些类似。在放电烧结的过程中，试样被插入石墨模具中，然后将脉冲直流加载于与模具连接的电极上。脉冲电流由于焦耳效应对致密的试样进行加热。对金属和合金来说，加热通过电子传导完成，对于氧化物来说，加热通过离子传导完成。对后者来说，产生的电场将在孔隙和孔洞处产生放电（放电等离子），这样可促使加热更有效。离子导电将可以把块体材料加热至更高温度（Khor 等 2003）。放电的电流可达到500～2500A（Khor 等，2002）。此外，外部压力（直至 10MPa）也促使电极与烧结的试样有良好的接触。

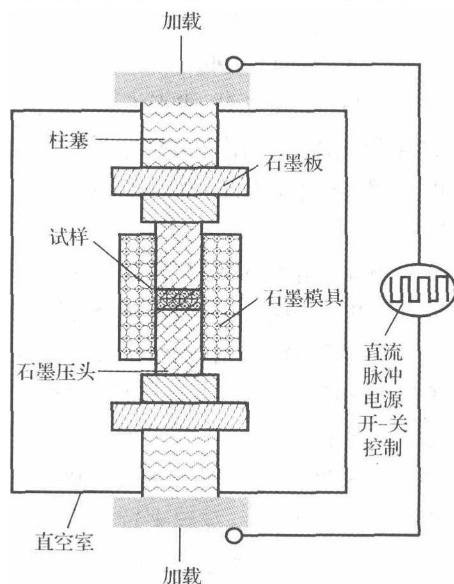


图 4-1　喷涂涂层放电等离子烧结示意图

根据 Prawara 等，2003，文章发表于 *Surf. Coat. Technol.*，**162**，B. Prawara，H. Yara，Y. Miyagi and T. Fukushima，'Spark plasma sintering as a post-spray treatment for thermally sprayed coatings'，234-241

采用放电等离子烧结处理的主要参数有：

- 加热速度，常规速度每分钟几百开尔文。
- 处理温度，从 700～1800K。
- 工作温度时的维持时间，一般只需几分钟。
- 压力，4～50MPa。

放电等离子烧结已经被用于不同种类的涂层处理上，具体效果见表 4-1 所示，这项技术一个重要的优势就是处理时间很短，它的不足是被处理的试样尺寸较小。

表 4-1 放电等离子处理不同涂层

应　用	涂层材料	喷涂方法	处理温度/K	微观组织改变	参考文献
生物材料	羟基磷灰石	APS	773～1073	增加涂层结晶度和结构	Khor 等，2002
固体氧化物燃料电池	氧化钇稳定氧化锆	APS	1473～1773	孔隙率从 11% 减小至 3%，提高热导率，减小了电阻率	Khor，等，2003
抗热蚀	B 掺杂的 M_5Si_3 +5% SiO_2	VPS	1373～1773	在 1473～1673K 下有高的抗氧化性能	Murakami 等，2004
耐磨性能	WC-Co	APS	1073	在有些处理条件下复原 WC 相	Li 等 2005

2. 微波烧结

微波辐射涵盖的光谱频率范围从 300MHz300GHz，研究中和实际应用中最常用的频率为 2.45GHz（Agrawal，1998）。在这种处理时，加热产生于烧结试样内部的热量。因此，加热温度分布与炉内加热时相反。能量耦合的效率是很高的，几乎 100% 的电磁能可以转变成热能。绝缘体中微波吸收的机理是偶极子振动和空间电荷导电及离子导电。金属通常来说不吸收微波，但是会反射微波能量。一些能量可被金属试样外部的薄层所吸收。这种方法通过涡流损耗实现加热，加热还可通过放置试样于绝缘腔中来增强（Roy 等，1999）。微波烧结主要用于含以下材料的陶瓷材料：

• WC-Co，在烧结温度 1573K，处理时间 90min 下烧结 WC-Co 复合材料，可使涂层达到理论密度的 99.8%。微波烧结处理试样用于切割和钻孔方面，其力学性能比传统方法要好很多（Agrawal，1998）。

• Fe 合金与 Ni 或者 Cu 在微波烧结室 1373～1573K 下烧结 5～60min，气氛为 H_2 和 N_2 的混合气体。采用微波烧结后试样的洛氏硬度和断裂模量比常规烧结要高（Roy 等，1999）。

• 采用溶胶凝胶方法混合的 10kg 颗粒尺寸在 800～1000μm 的 Al_2O_3 颗粒进行烧结。烧结在一个连续工作的装置中，烧结温度为 1673～1773K，烧结时间 15～45min，如图 4-2 所示。

还未见有文献报道将微波烧结用于热喷涂涂层的，但是，看起来这个技术很让人感兴趣，是一项有潜在发展前途的后处理技术。

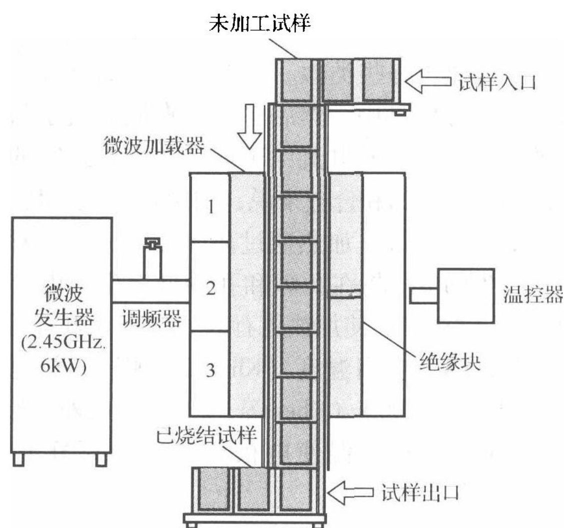


图 4-2 氧化铝颗粒连续烧结示意图

1—预热区 2—烧结区 3—冷却区

（根据 Chen 等，2000）。文章发表于 *J. Mater. Proc. Technol.*，**108**，J. Cheng，D. Agrawal，R. Roy and P. S. Jayan，'Continuous microwave sintering of alumina grits'，26-29

3. 激光处理

激光广泛用于涂层的制备及处理上，因此本文将对关于激光处理的技术进行更细致的介绍。激光制备涂层可以采用一步法（1SLD），即将粉末注入激光束熔化区域，粉末熔化后形成涂层，这项工艺与 PTA（Hock-

ing 等，1989）类型的堆焊方法有些接近。激光一步法制备涂层在工业上最新的应用是快速成形㊀，可直接制造具有复杂立体形状的工件。更多关于一步法的信息可以在 Pawlowski（1999）或 Pawlowski（2003）的书中查到。两步法（2SLD）指的是采用激光对已经预沉积的涂层进行处理。后者经常指的是热喷涂涂层，尤其是 APS，VPS 或者 VPS 涂层。一步法和二步法可以通过三种方式来实现（图4-3）：

图4-3　激光沉积和激光处理的不同方法

- 熔敷，涂层与基材的成分不同。
- 合金化涂层材料与基材材料进行合金化。
- 硬质相弥散强化，硬质相与基体材料形成复合材料涂层。

（1）激光技术基础

关于激光的原理设计及其特征已超出了本书的范围，感兴趣的读者可以在 Siegman（1986）的著作里找到更深入的介绍。本节只介绍那些与涂层处理有关的部分。激光产生于光学谐振腔，包含一个受激辐射的光学介质，比如，气体（例如，CO_2 激光器中的CO_2 + N_2 + He）或者固体（掺杂 Nd 的 YAG）。介质开始用气体放电（CO_2 激光）或者闪光（Nd-YAG）激发，电磁波开始在谐振腔内振荡，谐振腔的形状决定了振动模式，后者又反过来决定了能量的分布。能量作为一个平面波从它的半透明的镜面辐射出来（图4-4）。

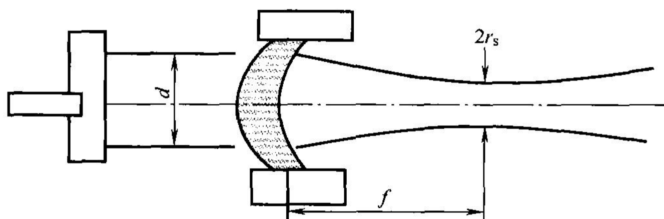


图4-4　从激光谐振腔内产生激光束的示意图

d—激光束直径　f—透镜焦距　r_s—光斑半径

在绝大多数情况下，能量的分布对应着基本模式，TEM_{00}㊁。激光光束的质量可以用指数 K 来表示。在这种模式下，指数 K 等于1，在更高的模式下 K 的值要小一些。产生的激光是单色的（单波长），并且是空间相干的。如今使用的激光主要是波长为 10.6μm（CO_2 激光）和 1.06μm（Nd-YAG），光束有一点发散（通常是千分之几度）。在激光处理众多参数中，最重要的可能是能量密度。对于连续激光光束能量密度定义为

$$q = \frac{P}{S} \tag{4.1}$$

对于脉冲激光来说，其定义为

$$q = \frac{E}{S\tau} \tag{4.2}$$

能量密度决定了激光处理的类型（见表4-2）。高能量密度处理，比如激光雕刻和激光

㊀ 快速成形是用激光或者热喷涂方法来制造形状复杂的零件的方法，更多方法可见相关文献，如 Pawlowski（1999）。

㊁ TEM_{00}模式，激光的能量呈高斯分布，后面的讨论中都指这种模式。

冲击处理，圆形的激光束集中于基材表面（图4-4）。光斑直径取决于光束质量指数和聚焦镜的性能，也就是焦距和直径，它们存在这样的关系（Herziger 和 Loosen，1993）：

$$r_s \approx \left(\frac{2\lambda}{\pi}\right)\left(\frac{f}{d}\right)\left(\frac{1}{K}\right) \tag{4.3}$$

表 4-2 用于不同处理条件时的激光功率密度（Pawlowski，1999）

序 号	连续/脉冲	Q（kW/cm^2）	处理涂层状态	处 理 范 例
1	二者	小于1	固态	相变，加热
2	二者	$1-10^3$	液态	合金化，堆焊，硬质相弥散强化，快速成形
3	脉冲，周期大约为微秒至毫秒级	$>10^3$	气态	雕刻
4	脉冲，周期大约为纳秒级	$>10^6$	固态	激光冲击处理

显然，短的波长，高的光束质量，大直径的透镜，小的焦距对于产生小的光束面积是必要的。对于低能量处理场合（表面加热，一步法制备涂层，二步法制备涂层），激光束的形状可以使用积分器改变，比如 Chwa 等（2001）描述的“四面体棱镜”以得到实用的长方形光斑。聚焦的激光束打到处理材料的表面，材料所吸收的能量所占的比率 a，对于低的能量密度，在辐照表面深度 x 处（表面处 $x=0$），a 可以由下式给出：

$$a=(1-R)\exp\left(-\frac{x}{L}\right) \tag{4.4}$$

表4-3 列举了一些材料的反射率和光学吸收厚度。金属材料会反射大部分能量（在$\lambda=10\mu m$ 的远红外区 $R\approx1$，如表4-3 所示）。对 $\lambda=1\mu m$ 的波长则反射得要少一些，因此，Nd 掺杂的 YAG 激光比起 CO_2激光来更适合处理金属。激光的频率超过 10^{13}Hz，光束能量的吸收取决于它与金属或合金中自由电子的能量耦合（Allmen，1980）。因此，这些材料的光学吸收深度（L）要远小于 1μm。陶瓷材料具有填满的化学价带，没有自由电子可用。因此，辐照能量完全被高频的声子所吸收，耦合能量比较弱，但是激光可以被更深材料所吸收（L 达几个厘米或者几米），有相当数量的陶瓷则彻底是透明的（表4-3）。远红外更易被陶瓷材料所吸收，因此 CO_2激光器更适合处理这类材料[⊖]。为提高激光能量的吸收，一个简单的技术解决方法是在待处理材料表面涂敷一层易吸收能量的物质（如石墨，黑漆）。吸收的激光被转成热量，并提高了基材表面的温度。温度是时间和函数，并随着离材料表面距离的变化指数下降，具体见式（4.5）：

表 4-3 一些金属和氧化物在约为 1～10μm 时的光学参数（Pawlowski，1999）

材 料	$\lambda/\mu m$	R	$L/\mu m$
Al	9.54	0.99	0.21
	0.83	0.87	0.022
Ni	9.54	0.98	0.14
	1.03	0.72	0.046
W	10	0.98	0.16
	1	0.58	0.068
SiO_2	10.6	0.2	40
	1.06	0.04	$>10^6$

⊖ CO_2 激光器不能用 SiO_2 光纤引导，Nd-YAG 激光可以采用这类光纤传导，所以，Nd-YAG 激光器配备光纤传导，在很多工业领域得到应用。

$$T(x,t)=\left[\frac{(1-R)q\tau}{\rho c_p\sqrt{\pi}}\right]\left\{\frac{\exp[-x^2/(4at)]}{\sqrt{4at}}\right\} \tag{4.5}$$

式（4.5）对应着大致为半无限大物体的情况（Bass，1983；Carslaw 和 Jaeger，1959）。加热温度可以达到材料的熔化或者汽化点。图4-5显示了不同脉冲类型的激光处理的石墨基材的二维温度分布。

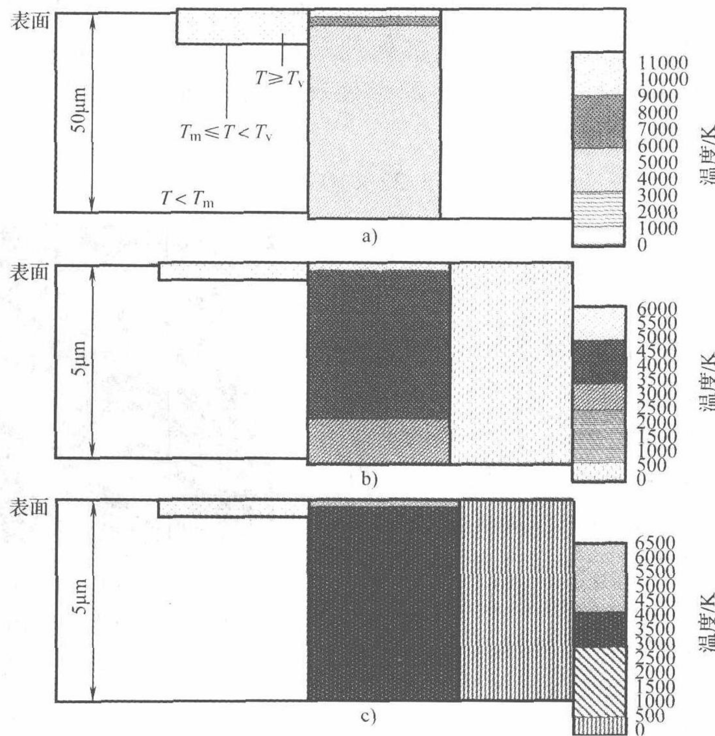


图4-5 石墨在同样的激光功率密度（$q=1.27\times10^{11}$W/cm^2）不同的激光处理下脉冲结束时的温度场分布

左边，蒸发物质 右边：温度场

a）CO_2 激光：$\tau=4\mu s$；$\lambda=10.6\mu m$，$t=4.00\times10^{-6}s$；$R=0.005m$，$Z=5\times10^{-5}m$

b）Nd-YAG 激光：$\tau=20\mu s$；$\lambda=1.06\mu m$，$t=2.00\times10^{-8}s$；$R=0.02m$，$Z=5\times10^{-6}m$

c）KrF 准分子激光：$\tau=20\mu s$；$\lambda=0.248\mu m$，$t=2.00\times10^{-8}s$；$R=0.02m$，$Z=5\times10^{-6}m$（根据 Skrzypczak 等，2001）

本文出版于 *Surf. Coat. Technol.*，**138**，M. Skrzypczak，P. Bertrand，J. Zdanowski and L. Pawlowski，'Modeling of temperature fields in the graphite target at pulsed laser deposition of CN*x* films'，39-47

材料的蒸发产生蒸气，气体将吸收很大一部分能量，气体被电离后形成的等离子体具有很高的温度。等离子体对激光的吸收使激光与蒸发材料耦合导致吸收能量降低，比如在激光雕刻和激光钻孔中。另外一方面，这种形成的等离子产生了另外一种新技术，称为“激光冲击加工（LSP）”，还有 Dane 等（1998）认为值得发展的“激光锤击”。这项技术利用等离子扩张产生的冲击波，而等离子体的产生源于能量密度 $q=1\sim10$GW/cm^2，脉冲时间 τ[⊖] $=1\sim30$ns的脉冲激光与材料的作用，有两种类型的激光冲击加工（LSP）方法是可能的：

⊖ 为达到这么短的脉冲，激光器需要配备一个调Q调制器（Siegman，1986）。

- 直接烧蚀，等离子体与涂层直接接触。
- 受限制处理，等离子体与由双层涂层体系接触。

激光冲击加工处理时，基体表层第一层覆盖了水或者玻璃，第二层则是黑漆或者铝箔，这样使得等离子体不直接与处理材料接触，从而可将冲击压力提高 3～5 倍（Devaux 等，1991）。处理时，激光束穿过了上层透明的水并被金属基体所吸收（铝箔），铝箔部分被汽化并产生急剧膨胀的等离子体，但是朝向涂层的水流阻碍了等离子体的膨胀（Masse 和 Barreau，1995），激光冲击产生的压力，从被处理基材上的压电传感器检测可达 3～10GPa（Peyre 等，1996；Devaux 等，1991）。施加于处理试样表面的压力取决于激光能量密度（W/cm^2），由式（4.6）可得：

$$p = 3.22 \times 10^{-9}\sqrt{q} \tag{4.6}$$

当激光功率密度升高超过阈值 $q = 10GW/cm^2$，水中会产生电介质被击穿的现象，冲击压力就不再增加。

目前用于沉积涂层和制备涂层的工业用激光主要是 CO_2 和 Nd 掺杂的晶体或者 Nd-YAG 激光。表 4-4 列举了它们的性能，另外一个重要的工业用激光器是准分子激光器，目前主要用于聚合物表面处理。固体半导体激光器很大的优势是它具有很小的尺寸，因此可望用于许多现场时需要的场合。激光头可以直接安装在机器人的臂上（图 4-6）。这也是体积庞大而又需要精确谐振的 CO_2 激光和 Nd-YAG 激光器所不可能实现的。

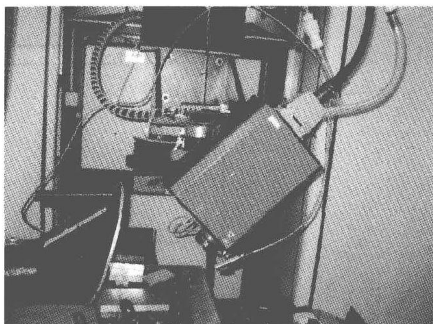


图 4-6 安装在法国 Illkirch 的 IREPA LASER 实验室的功率为 1kW 的半导体激光器
复印得到了法国斯特拉斯堡 IREPA LASER 的许可

表 4-4 用于涂层后处理的工业激光一些特征（Herziger 和 Loosen，1993；Pawlowski，1999）

参数	激光种类		
	CO_2	Nd-YAG	半导体激光器①
波长	10.6	1.06	0.82～0.98
激发方式	气体放电	闪光或者电弧灯	
脉冲/连续	二者皆有	二者皆有	连续
最大平均功率/kW	25	2	5
光束质量	很高	低	低
效率（%）	5～10	2～5	
价格	平均功率 1kW 价格 125k €	平均功率 1kW 价格 200k €	平均功率 0.5kW 价格 48k €②

①信息源于法国，Saint Etienne，ENISE，I. Smurov 教授和法国斯特拉斯堡 CNRS，Fogerassy 教授（2005.2）。
② 报价源于当时德国慕尼黑 Laserline（2002.12）。

（2）激光处理工艺参数

- 激光和光学系统

- 波长。

-连续模式或者脉冲模式（脉冲时间和脉冲频率）。

-光束形状和质量（光束模式）。

-聚焦透镜（直径、焦距）。

• 待处理的涂层

-化学成分和热力学性能。

-尺寸和表面处理（表面粗糙度、氧化情况、保护漆等）。

• 工艺参数

-处理氛围（惰性、活性、真空）。

-扫描速度。

-光束搭接率。

（3）激光涂层处理（两步法）　图4-7显示了两步法激光制备涂层的示意，即激光对已沉积涂层进行处理的工艺。

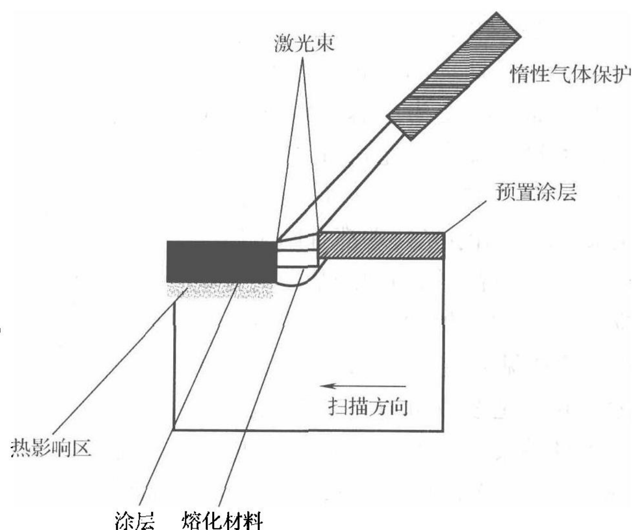


图4-7　两步法激光制备涂层的示意图

在这个技术中，激光处理是制备最终涂层的第二步，它需要对这两种工艺都很熟悉的专家才能掌握。Pawlowski（1999）描述了热喷涂之外的一些其他技术的例子，比如，喷漆、丝网印刷、贴装，及物理气相沉积薄膜，都可用于预置涂层，而后再用激光进行处理。激光处理涂层液态下通常是快速凝固的组织，这类的涂层主要被开发用于抵抗磨损。

（4）热喷涂涂层的激光后处理　采用激光可以提高热喷涂涂层的性能，最近的研究有如下领域：

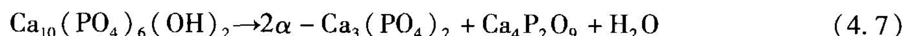
• 生物医疗涂层。
• 热障涂层。
• 抗磨复合物涂层。
• 抗腐蚀和热蚀的合金。
• 特护用途，比如抗磨涂层用激光雕刻，如网纹辊。

大多数激光处理都用于熔覆，只有关于激光合金化或硬质相表面强化的少量报道。因此本节将主要通过考虑喷涂涂层的相变出发，如：

• 固相。
• 液相。
• 气相。

4. 固相处理

比如对羟基磷灰石（HA）固相的处理，这种涂层主要通过大气等离子弧喷涂方法制备（Pawlowski等，1997；Ranz等，1998），少数情况下用真空等离子（VPS）喷涂和高速火焰（HVOF）喷涂。喷涂遇到最主要的问题是羟基磷灰石在1723K（水蒸气压500mmHg）下会发生公式（4.7）所示的分解反应，分解出α-Ca_3（PO4）$_2$（α-TCP）和$Ca_4P_2O_9$（TTCP）：



$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow 2\alpha - Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + H_2O \qquad (4.7)$$

在熔化的磷酸钙凝固过程中，有可能形成很多相，比如，除了α-TCP和TTCP外，还有氧化钙（CaO）。所有的这些物相具有不同的Ca/P比，可以用电子探针进行分析。采用电子

探针进行线扫描发现，涂层中每个羟基磷灰石颗粒在热喷涂形成扁平粒子过程中都可以能按照图4-8进行转变。

关于激光处理固态相的思路是让扁平层外层的非晶相转变为晶态的羟基磷灰石，这对于制备致密结合紧密的涂层是一个有价值的解决方案。因为对于采用任何方法所制备的涂层来说，采用激光处理都有助于后期恢复羟基磷灰石的结晶，结晶的羟基磷灰石是生物涂层应用必须主要的物相[⊖]。一些激光处理固相的相关参数见表4-5。Pawlowski等（1997）采用优化的激光参数可以将HA结晶相从喷涂态的23%恢复至90%。同研究组后续的研究（Ranz等，1998）可以通过调节涂层表面温度即激光处理条件来获得不同的相含量。最佳处理的温度在1073～1373K，远低于羟基磷灰石分解的温度。在这些处理条件下，非晶态的磷酸钙真正地转变结晶HA（图4-9、图4-10）。

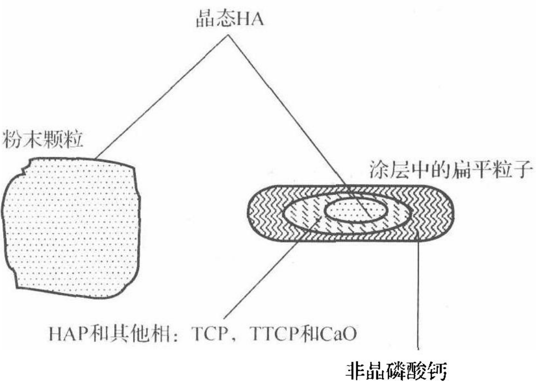


图4-8 等离子弧喷涂HA粉末颗粒得到的扁平粒子中可能的物相分布

表4-5 激固相处理大气等离子喷涂预沉积HA涂层中主要的工艺参数

基材	激光工艺			最终涂层		参考文献
	激光类型	q/(kW/cm^2)	扫描速度/(cm/s)	厚度/μm	相成分	
中碳钢	Nd-YAG，脉冲，$\tau=2.7$ms	激光功率低于400W	—	—	—	Khor和Cheang (1994)
Ti6Al4V	CO_2，连续	激光功率低于70W	0.025～2.5	150	90% HA + αTCP + TTCP + CaO（见图4-10）	Pawlowski等（1997）
Ti6Al4V	CO_2，连续，矩形光斑	0.52～0.68	2～5	150	HA + 非晶磷酸钙（见图4-11）	Ranz等（1998）

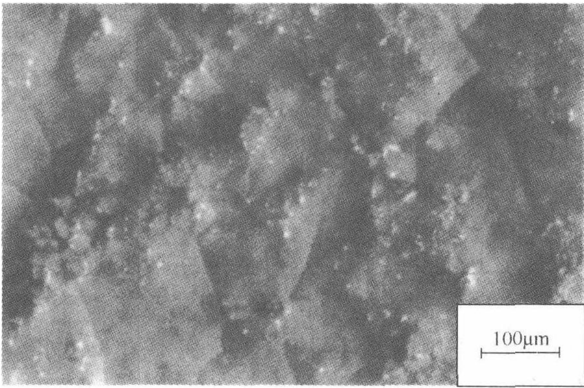


图4-9 大气等离子喷涂方法预沉积的HA涂层经过激光固相处理后表面的光学相片（Pawlowski等，1997）

⊖ 根据ASTM标准F1185-03，（外科植入体对羟基磷灰石的要求标准），不得低于95%。

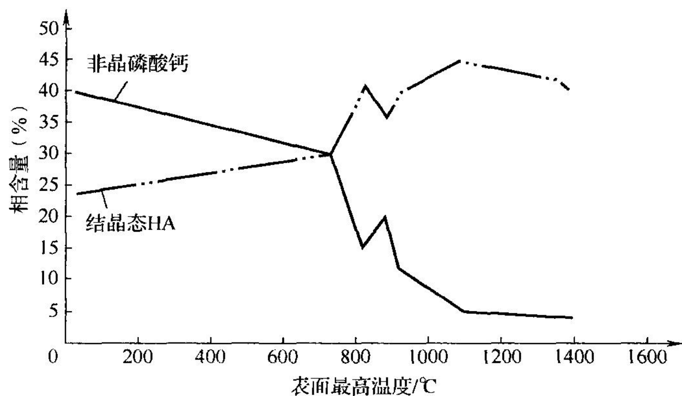


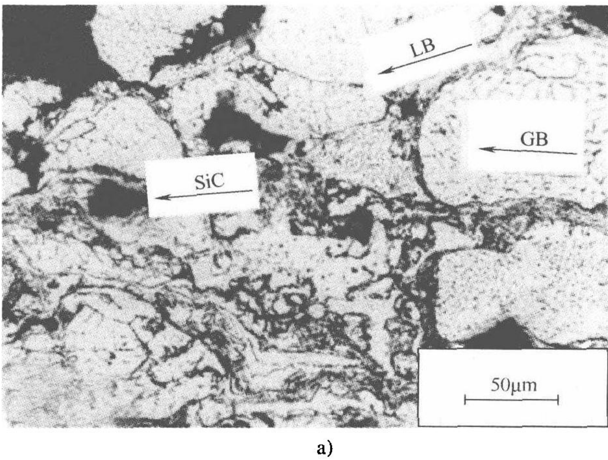
图4-10　大气等离子喷涂HA涂层后在不同激光工艺参数处理下产生于不同处理温度下的物相成分（Ranz等，1998）

复印得到ASM International的许可，源于Ranz *et al.*，1998，in *Thermal Spray：Meeting the Challenges of the 21st Century*，C. Codet（Ed.），ASM International，Materials Park，OH，USA，pp. 1343-1349

另外一个激光固相处理的实例是处理碳化物增强的复合材料。众所周知，碳化物在高温下会分解，因此，在常温下采用激光冲击处理有望进一步提高涂层的性能。Schnick等（1999）采用LSP技术处理了高速火焰喷涂预沉积的Al + SiC涂层。表4-6列出了所处理的参数，图4-11显示了原始涂层结构的变化。

表4-6　激光冲击处理铝基材上高速火焰喷涂Al + SiC复合涂层的参数（Schnick等，1999）

涂层预置		激光冲击处理				最终涂层	
技术	粉末成分	激光脉冲参数	$q/(kW/cm^2)$	搭接率（%）	每个冲击波的压力	厚度/μm	微观结构
HVOF	Al +（15～50）SiC	Nd-YAG，τ = 5～20ns	5～10	50	4～5.5	100～400	见图4-12

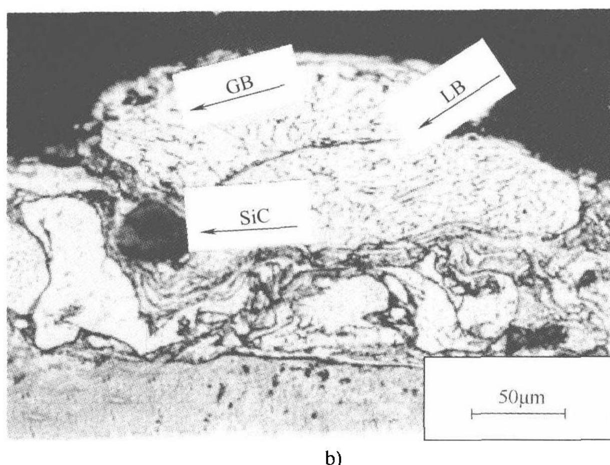


a)

图4-11　Al + 15% SiC（质量分数）颗粒增强复合涂层的截面形貌的电镜照片

a）喷涂态涂层

SiC—碳化硅增强相　LB—扁平颗粒边界　GB—晶粒边界



b)

图 4-11 Al + 15% SiC（质量分数）颗粒增强复合涂层的截面形貌的电镜照片（续）

b）激光冲击处理后的涂层

SiC—碳化硅增强相 LB—扁平颗粒边界 GB—晶粒边界

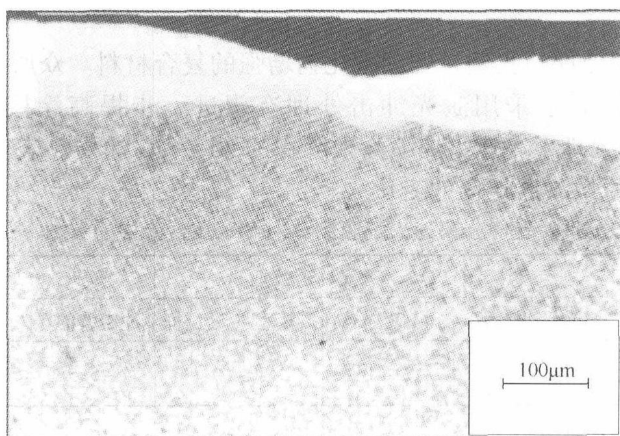


图 4-12 采用两步法（2SLD）激光制备的 CoCrAlY 涂层的截面光学照片

激光处理通过如下方式改变了涂层的微观结构和形貌：

- 母材 Al 和 SiC 增强相的接触区域（比较 4-11a 中与 4-11b 中的扁平颗粒边界）；
- 母材 Al 中扁平颗粒的塑性形变，图 4-11b 中扁平颗粒中产生很多晶粒；
- 激光处理后的表面更为光滑。

尽管涂层结构改变，但是，涂层的抗微动磨损性能反而变差，这是由于激光处理下产生了很多结构缺陷所致。

5. 液相处理

激光液相处理有时候也被称为重熔或者上釉，这种用于提高涂层性能的激光处理理念仅在激光问世后几年就出现了（Ingham，1967）。目前，这种方法是最为流行的对热喷涂涂层进行激光处理的一类方法，表 4-7 列出了激光处理于喷涂的金属、合金、氧化物陶瓷和碳化物增强的复合材料。

（1）金属 比如用激光重熔钛（Ti）（Pangborn 和 Beaman，1980；Ohmori 等，1993）或者镍

(Ni)(Dallaire 和 Cielo, 1982; Das, 1994)。Ohmori 及其同事采用了一种与前述 PROTAL™技术类似的复合方法对基材进行处理，即同时的激光处理和活性等离子喷涂。这种方法采用在氮气(N_2)气氛下喷涂纯钛(Ti)粉末，同时用 CO_2 激光用于加热(见表4-7)，最后用于得到耐磨的 TiN 涂层。Ayers 和 Schaefer(1979)指出激光束的质量会影响处理的深度，涂层熔化会使得涂层中封闭孔内的气体释放，从而在涂层外表面形成孔。最后，需要仔细地对激光处理参数进行优化，比如基材扫描速度和激光功率密度，以避免残余应力的释放产生裂纹。激光重熔会对金属涂层进行封孔并消除处理后的空隙。因此，为获得一个致密的金属涂层并且表面无孔的涂层，采用真空等离子喷涂(VPS)预先制备涂层，而后采用激光在真空环境中进行重熔是可行的方案。Das(1994)分析了激光处理后的表面粗糙度及用于控制这项技术的方法。

表 4-7 不同类型喷涂材料的激光液相处理实例

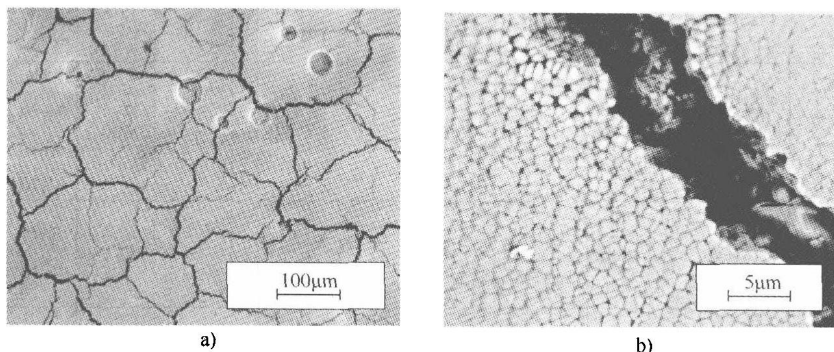
涂层预置		基材成分(质量分数%)	激光处理						最终涂层		应用	参考文献
工艺	粉末成分(质量分数,%)		处理方式	激光类型	q/(kW/cm²)	扫描速度/(cm/s)	气氛	搭接率(%)	厚度/μm	微观结构		
VPS	Ti	碳钢 SS41	合金化	CO_2，连续(可能)	激光功率，200~600W	金属：30	N_2，p=13kPa	—	100~150	形成了16%~70%的TiN	耐磨	Ohmori等，1993
APS	Ni	Al	合金化	Nd-YAG，τ=4ms F=10Hz	激光，平均功率，120W	0.21	大气(可能)	>50	150~1100	涂层中Ni浓度5.7%~21.5%	耐腐蚀	Das，1994
APS	自熔合金：Ni+11Cr+11Fe+1.5Si+1B	Al+8Si+1Cu+0.5Mg	熔覆	CO_2，连续	36	合金：1	氩气	—	400	Al，Al_3Ni，AlNi，Al_3Ni_2	耐磨	Liang 和 Wong，1997
VPS	Co+17Cr+12Al+0.5Y	碳钢	熔覆	CO_2，连续	13	12~22	大气	66	100-150	见图4-13	耐磨	Wielage等，1998
APS	双层，底层：MoCrAlY ZrO_2+8%Y_2O_3	Ni 合金	熔覆	CO_2，连续	3~7	氧化物陶瓷：20	大气	—	380(陶瓷)	见图4-15	TBCs	Troczynski等，1998
APS	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	不锈钢	熔覆	CO_2，脉冲，τ=0.74ms f=47Hz	59~64	0.64~0.96	大气	32~50	—	见图4-16	生物陶瓷	Dyshlovenko，2005
APS	自蔓延合成(Fe+13Cr)+55TiC	钢，St38	熔覆	CO_2，连续，矩形光斑	8	复合材料：0.25~1	大气	—	200~400	见图	抗磨	Tondu等，1998
—	WC+17Co	钢，AISI 1043	熔覆	CO_2，连续，积分器	能量密度(300~2300 J/cm²)	0.83	Ar	25	—	枝晶	耐磨	Metcos等，1997

（2）合金 Singh 等（1996）理论分析了真空等离子喷涂 NARloy-Z 合金（Co + 3% Ag㊀ +0.5% Zr）的模型，Liang 和 Wong（1997）在激光重熔的等离子弧喷涂 NiCrBSi 自熔合金涂层中观察到不同的金属间化合物的非晶和纳米结构，比如 $AlNi_3$，他们激光处理所使用的是 CO_2 激光（见表4-7）。另外一个用于抗粘着磨损的两步法激光沉积的材料是 NiCrAlY 合金，其激光处理参数见表 4-7。图 4-12 显示了激光处理后致密化的涂层，部分基材的稀释，以及基材的热影响区。

许多研究致力于应用 2SLD 方法以获得耐磨耐蚀的涂层，如下列材料：

- 哈氏合金 C，Dallaire 和 Cielo（1983），Capp 和 Rigsbee（1984）及 Bhat 等（1983）等分别对制备的抗潮湿腐蚀的哈氏合金（Hastalloy 6）和 NiCr 涂层进行了研究；
- NiCoCrAlYTa，CoCrAlY 和 NiCrBSi 涂层，Streiff 等（1987），Wielage 等（1998）及 Liang 和 Wong（1997）分别对这些涂层进行了试验分析；
- 磷青铜涂层，最近，Alam 等人（1997）提出了一种真空喷涂和激光处理同步制备抗磨损的磷青铜涂层。

（3）氧化物陶瓷 与金属和合金截然相反的是，激光重熔的陶瓷涂层表面会开裂（图 4-13）。熔化的表面凝固并形成细小的“柱状晶”，这在一些场合下是非常有用的，比如隔热。同样可观察到由于涂层中孔隙内的气体在激光加热过程中聚集，溢出并穿过液态材料向外扩展所形成的孔。Gorecka-Drzazaga 等（1984）测试了 Kovear 合金上用大气等离子弧喷涂制备的氧化铝涂层，作者们发现喷涂态涂层的 γ-氧化铝经过激光重熔后转变成稳定的 α-氧化铝。



a) b)

图 4-13 由 MoCrAlY 粘结层和 $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$ 面层组成的热障涂层激光处理后的表面扫描电镜（背散射）观察到的形貌

与之相似的是，氧化铝和氧化钛（$Al_2O_3 + 13\%\ TiO_2$）复合陶瓷从喷涂态的（γ + α）-Al_2O_3相及金红石氧化钛激光处理后转变成 α-Al_2O_3及尖晶石（Al_2TiO_5）（Aihua 等，1992）。晶型结构的转变同时伴随着：

- 涂层致密化；
- 激光重熔区形成柱状晶结构；
- 处理区的显微硬度 950HV0.2 升高至 2000HV0.2；
- 抗磨损和耐蚀性提高。

另外一些研究，如 Aihua 的研究小组（Aihua 等，1993）尝试了激光处理由 NiAl 打底层和

㊀ 成分指质量分数，后面未说明处均为质量分数。

NiAl + 50%（Al_2O_3 + 13% TiO_2）的金属陶瓷层构成的多层体系上的陶瓷面层，陶瓷层具有相同的成分，将多层结构的涂层制备在 AlSi 合金上并用 CO_2 连续激光重熔。试样最后进行热震测试（773K 下加热5min，然后水冷至283K）。与喷涂态涂层相比，激光处理后的试样抗热震性能更好，作者指出在激光重熔试样中产生的裂纹网络使得热震过程更易释放热震中产生的应力。

另外一个重要的热喷涂的氧化物陶瓷 ZrO_2，同样是被很多研究所关注的。比如 Zaplatynski（1982），Galasso 和 Veltri（1983），Jasim 等（1989，1991，1992），Tsai 和 Tsai（1995），Chen 等（1996），Fu 等（1997）和 Troczynski 等（1998）。在绝大多数这些研究中，氧化锆是由氧化锆面层和底部 MCrAlY 打底层构成的双层系统中的一部分。研究所关注的点在于喷涂涂层激光处理后产生的柱状晶结构（图 4-14）。

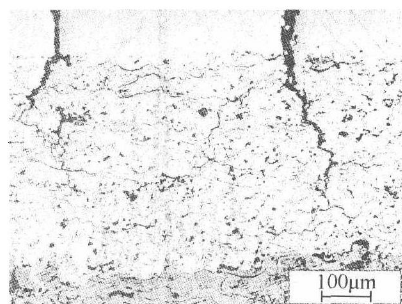


图 4-14　抛光的热障涂层截面的扫描电镜照片（背散射），涂层由CoCrAlY打底层和 ZrO_2 + 8% Y_2O_3（质量分数）面层组成，之后用表 4-7 中的参数进行激光处理

这种含有很小的垂直柱状晶的结构（见图4-13）与采用物理气相沉积制备的氧化锆涂层很接近，这种结构也可能在喷涂过程中采用低温气体冷却获得。由于热障涂层服役于强烈的热冲击场合，柱状晶之间的距离可以在加热时增加，在冷却中减小，不会损坏整个热障涂层。因此，具有这种柱状晶结构的热障涂层的应变容限得到了提高。但是，涂层的表面却分成了许多块，从图4-14可直接看出，这种结构削弱了涂层的力学性能，并且使热气更容易穿透涂层，促进了腐蚀引发的失效。此外，激光上釉减小了涂层的表面粗糙度值，从而提高了透平叶片的空气动力学性能。

据报道，采用脉冲 CO_2 激光器会减小段块的密度（Jasim 等，1992）。激光重熔氧化锆涂层的相含量则取决于粉末中稳定剂氧化钇的含量：

- 对于 8% 氧化钇，结构主要是四方非转变相（t′）和立方结构（c）（Jasim 等，1989）。
- 对于 12% ~ 20% 氧化钇，是立方结构（c）-Tsai 和 Tsai（1995）和 Galao 和 Veltri（1982）。

据报道，当激光比能低于 1J/mm^2 时，激光处理的氧化锆晶体的形态是胞状晶（Jasim 等，1992），当激光能量更高时则形成了枝晶。激光重熔的热障涂层较之于喷涂态的涂层，它失效前的热震次数，在一些研究中有不同的结果。

- 早期的 Zaplatynski（1982）发现二者具有相同的值。
- Tsai 和 Tsai（1995）最近发现，激光处理后比未处理的高出 4 倍以上。

激光上釉后的试样的抗腐蚀性能可以通过封孔来提高（根据不同的研究者）。

- Chen 等（1997）最早重熔涂层至约 100μm，并涂氧化锆的悬浮液于涂层表面，然后采用低一点的激光功率密度处理 50μm 深度的涂层。
- Troczynski 等（1998）采用了溶胶-凝胶封孔同时进行激光处理。

对于大气等离子喷涂的羟基磷灰石涂层，激光处理时当激光能量密度能形成液相时（见表4-7）将使得 HA 分解成 TTCP 和 α-TCP 相，如式（4.7）所示。激光处理的 HA 涂层的 XRD 谱如图 4-15 所示。

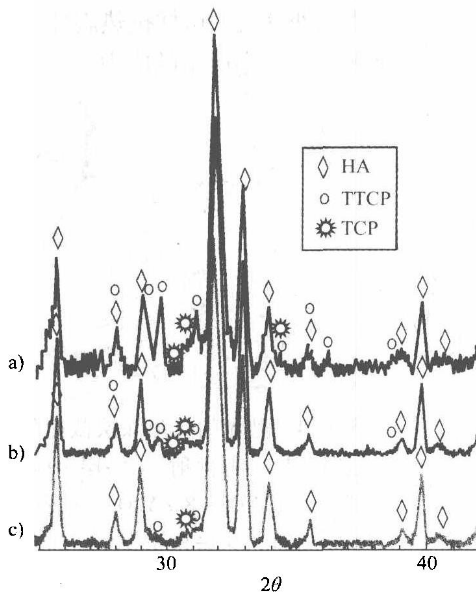


图 4-15 羟基磷灰石涂层的 XRD 谱

a）喷涂态涂层及不同能量密度下激光处理的涂层

b）$q=5.8\times10^4\text{W/cm}^2$ c）$6.4\times10^4\text{W/cm}^2$

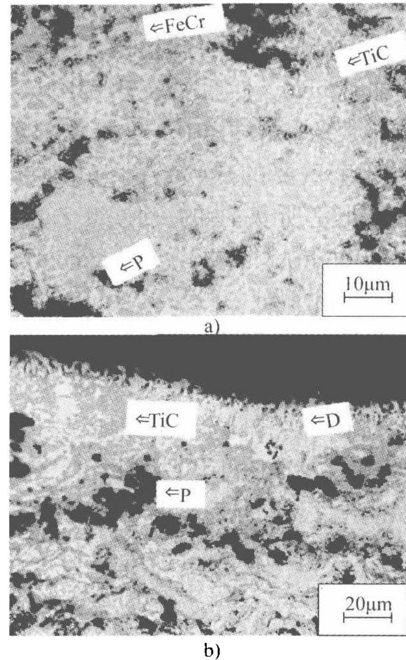


图 4-16 FeCr-TiC 涂层的截面抛光光学照片

a）喷涂态 b）激光处理

D—枝晶 P—孔洞

由于 HA 的分解相比 HA 本身来说生物相容性更差一些，激光上釉比起激光固相处理来说对于在假肢上制备生物材料技术来说并不更具吸引力。

激光处理 MMC（主要是碳化物增强）可以提高增强相与基材的接触，并减小/消除金属基体上的空隙。因此，复合涂层的抗磨损性能应该会提高。但是处理带来的主要问题是碳化物增强相的溶解，以及它可能发生的分解，硬度的降低或者原有“多角”状碳化物颗粒变圆都不利于耐磨性能的提高。最初采用激光冲击处理的方法前面已经进行了介绍。另外一种可能的方法是激光重熔 MMCs，保持碳化物增强相为固态，但仅熔化金属基体。这从原理上来说是可能的，因为金属基体的熔点通常远远低于碳化物的熔点，但是这取决于激光处理温度的仔细控制。Tondu 等（1998）采用过这种方法，他使用了自蔓延高温烧结的一种多孔的粉末成分为（Fe + 13% Cr）+ 55% TiC，用大气等离子弧喷涂沉积在钢基体上，制备的涂层非常疏松，如图 4-16 所示，然后进行激光上釉。基体在 1811K 熔化，但是另外一方面，碳化钛与石墨碳在 3049K 发生下列的共晶转变：



$$\mathrm{TiC} + \mathrm{C} \xleftrightarrow{3049\mathrm{K}} \mathrm{L} \tag{4.8}$$

在凝固阶段，可能会形成 α-Ti，β-Ti，及Ti_2C。因此，熔化基材并保持固态的增强相是可能的，激光重熔时候涂层表面温度保持在 2273K，在这种条件下进行的后处理确保了涂层表面的致密化而不使得碳化物发生分解（图 4-17）。激光处理后的涂层的抗粘接磨损性能比喷涂态要明显高。

6. 气相处理

气相处理主要是用于网纹辊制造的激光雕刻技术，关于这方面的介绍可见 Pawlowski

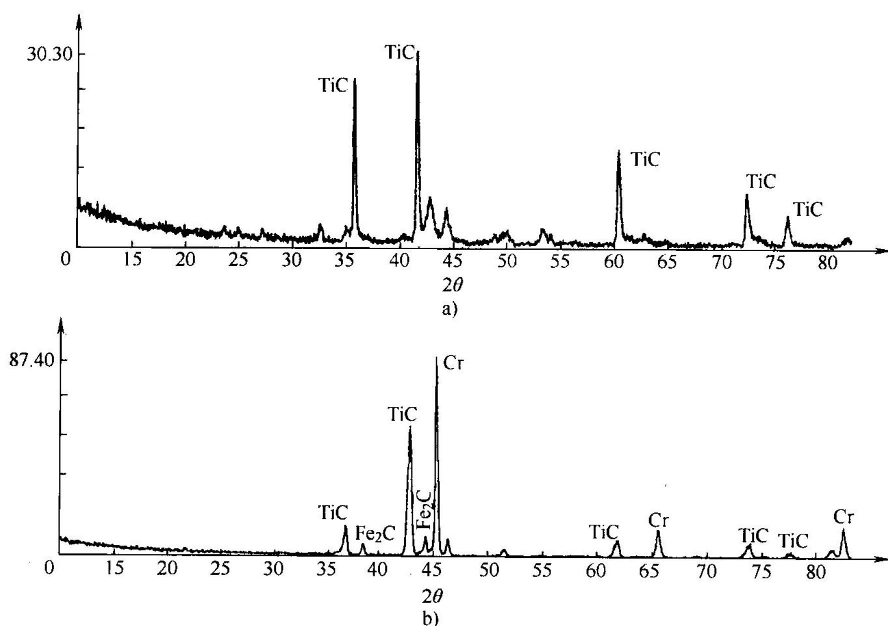


图 4-17 FeCr-TiC 复合涂层的 XRD 谱

a）喷涂态 b）激光重熔涂层

(1996) 的综述。网纹辊子是在柔性印刷业用来传送少量的油墨，目前应用在网纹辊上的技术是先用大气等离子弧喷涂 Cr_2O_3 涂层，然后激光雕刻小孔。图 4-18 显示了激光雕刻的氧化铬涂层表面。

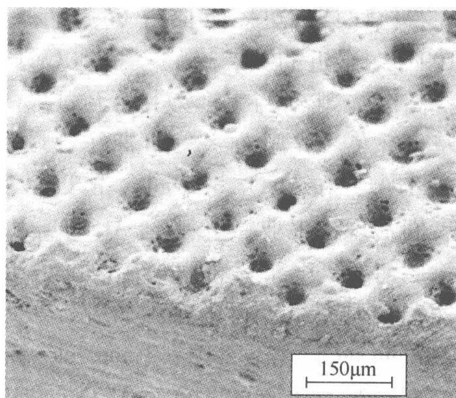


图 4-18 图案雕刻 Cr_2O_3 涂层（线密度，140cm^{-1}，孔深（s）≈34μm，雕刻角度（α = 60°）扫描电镜图片（二次电子，偏转 40°）

激光雕刻最主要的参数是：

- CO_2 激光的工作气体，包括 CO_2，He 和 N_2（在更精细的雕刻中不能使用氮气）。
- 线密度（cm^{-1}）。
- 扫描速度。
- 脉冲宽度。
- 末级透镜与辊子表面的距离。
- 脉冲幅度，可以用相当于最大值的百分比表示。
- 雕刻角度（见图 4-19），α。
- 偏移（Drop）（%）和间距（Pitch）（μm），描述了相邻两条雕刻线的偏差。这两个参数是相关的，关系同下式：

$$偏移 = \frac{\tan\alpha \times LD \times 间距}{100} \tag{4.9}$$

激光雕刻最主要采用脉冲 CO_2 激光。脉冲频率通常为 5 ~ 15Hz，常规的雕刻孔的线密度是每厘米上百个，图 4-20 显示了激光雕刻设备的装置。

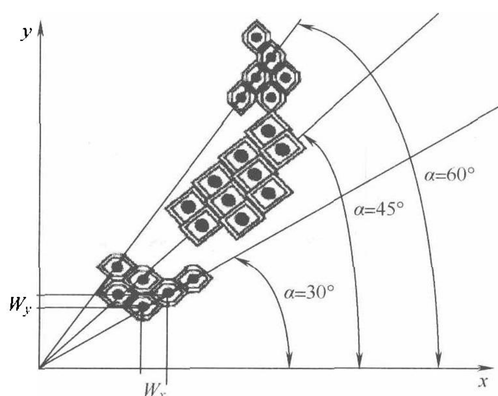


图 4-19 不同角度下雕刻形成单胞的形状

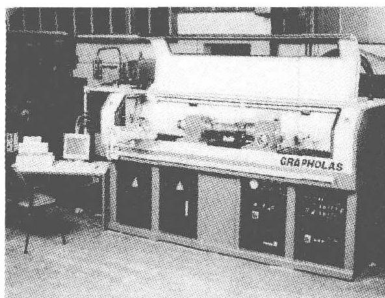


图 4-20 激光雕刻系统
复印得到德国 Itzehoe，BS Lasergraphic 公司的许可

另一方面，生产雕刻设备的制造厂商采用了复杂的光学系统，比如，ZED㊀仪器公司的新网纹辊技术，它可以使激光束在雕刻的网纹辊表面多次折射以得到更高的雕刻质量，形成更高密度的雕刻孔，或者在同一个孔上双重雕刻以形成更深孔洞。可见的工业发展趋势是进一步提高孔洞的密度（得到更为精细的网纹辊）。由于雕刻孔的直径物理上受限于 CO_2 激光的波长（见式 4.3），采用目前的 CO_2 激光器是不可能达到直径小于 10μm 的孔。这也是为什么固体激光，比如具有更短波长的 Nd-YAG 激光在生产网纹辊上逐渐被采用（Meiners，1996；Birch，1997）。最近的发展趋势关系到 Cr_2O_3涂层的替代，并提高激光雕刻的生产效率。Bechkowiak 等（1996）最早研究了激光雕刻大气等离子弧喷涂的 Al_2O_3，TiO_2，Al_2TiO_5，和 Al_2O_3 与不同含量 TiO_2 复合涂层。这些作者们发现，工业激光雕刻 Al_2TiO_5 和 Al_2O_3 +60% TiO_2 涂层与 Cr_2O_3 涂层性能非常接近。随后 ENSCL（Lille，法国）研究组进行了相关研究，最近发表的研究结果（Znamirowski 等，2004；Tomaszek 等，2004）中。对喷涂态和激光雕刻的 TiO_2，Al_2O_3 +13% TiO_2 和 Al_2O_3 + 40% TiO_2 涂层的结构进行了细致的研究，这些研究结果表明，Al_2O_3 +40% TiO_2 涂层能满足网纹辊的指标，包括显微硬度、孔洞尺寸、分布均匀性、CO_2 激光吸收率。涂层的显微结构如图4-21所示。

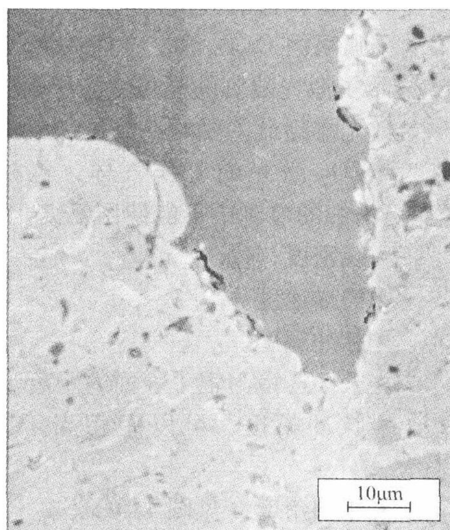


图 4-21 激光雕刻 Al_2O_3 +40% TiO_2 涂层孔的内部结构的扫描电镜照片（背散射）（线密度，$100cm^{-1}$）

激光雕刻工艺同样被 Groc 等人采用数学模型进行模拟（1996，1997）。这个模型能预测激光雕刻中形成的液相的厚度，液相陶瓷将被从孔洞中吹出去（溢出效应），并将恶化雕刻的质量，但是，还需要许多更进一步的研究，以让网纹辊制造商及他们的客户相信这些陶瓷可以替代氧化铬。

㊀ 英国，Hersham，Zed 仪器公司的产品手册。

7. 电子束处理

如果用电子束可以处理一个非常小而精确的区域，电子束处理是一个非常有效的后处理手段。电子束可以被调节到一个非常小的点上，由于电子束电磁波的波长很短（可通过电磁场强度调节），电子束斑的大小甚至可以小于激光波长。它主要的缺陷是处理必须在真空环境下进行。后者决定了处理试样不能太大，而且处理的价格昂贵（真空罐成本及真空泵系统）。处理真空度必须很高，动压力 $p<10^{-4}$Pa。此外，处理的试样必须是导电的。否则，它们的表面充满负电，会反冲过来的电子。

主要的电子束处理参数

- 电子束功率，它决定于：
  - 电压（通常是几十千伏）。
  - 电流（通常是几十毫安）。
- 摆动（偏转）指的是电子束在基材上扫过的锯齿线，摆动有如下参数：
  - 宽度（几个毫米至几个厘米）。
  - 频率（几十赫至几千赫）。
  - 波形，可以是三角正弦波。
  - 方向。
- 扫描速度（几个毫米至几个厘米）。
- 工作距离，即末级透镜和基材之间的距离。

下列研究者将电子束应用到金属和合金涂层的处理上：

- Burman 等（1987）用电子束处理等离子弧喷涂的 FeCrAlY 涂层，据报道电子束处理消除了喷涂态涂层中的氧化物。
- Wielage 和 Fleischer（1998）用电子束处理 Mg 合金基体上真空等离子弧喷涂的 Cu 和 NiAl 涂层，由于基材的熔化（合金化）形成了金属间化合物，比如 Mg_2Ni 和 Mg_2Cu。这些金属间化合物提高了原始涂层的硬度和磨损性能。
- Brandl 等（2004）和 Utu 等（2005）采用电子束重熔了高速火焰喷涂制备的 CoNiCrAlY 涂层，电子束处理后涂层中有新的相形成，比如金属间化合物 AlCo 和 Al_2O_3 和 $AlYO_3$ 氧化物。作者认为氧化物是已经在喷涂层中存在的非晶相结晶形成的。对电子束重熔的涂层进行了热腐蚀测试，由于形成了结合致密的氧化膜，氧化速率以抛物线形式增加，所以电子束重熔层表现出更好的抗热蚀性能。

此外，还有研究报道用低能高电流的电子束对金属和合金几个微米厚度的表面层进行改性（Rotshtein 等，2004）。

4.1.2 炉内处理

本节讨论有关不同气氛下进行的热处理。将要讨论扩散处理以及封孔方法。在炉内以或均匀或不均匀的加热方式对涂层及涂层之下的基材进行加热，如果基材与涂层材料具有不同的热膨胀系数（TCEs），在热循环过程中将产生热应力。这些应力不能超过陶瓷的断裂强度或者金属和合金的最终强度。因此，炉内热处理的温度是有限的。

1. 氧化物涂层处理

大多数氧化物陶瓷在高温下会发生相变，因此必须注意相变转变引发的应力，比如，热

喷涂的 Al_2O_3 涂层通常是由 γ 相组成的，它将在 1270K 以上转变成 α 相，这个相变会伴随有密度的变化（γ 相密度大约是 $3.60g/cm^3$，α 相密度大约是 $3.98g/cm^3$），因此，热喷涂的 Al_2O_3 涂层在高温炉内进行处理会出现裂纹，并且比喷涂态涂层更为疏松（Thompson 和 Whittemore，1968）。炉内处理也是制造自支撑块体材料的一步流程。对基材上剥落的涂层进行处理的目地是通过烧结使涂层致密化，以增加它们的弹性模量。这种处理同样也有助于恢复 $YBa_2Cu_3O_x$（见表 4-8）的超导效应，后者分两步完成。第一步，进行大气中的回火处理以促使喷涂涂层的简单立方相转变成斜方晶的 $YBa_2Cu_3O_x$。第二步处理是在氧气气氛下进行以提高材料中的含氧量，使其达到 $x \approx 7$ 的值。最后，双层热障涂层所经历的热循环也会导致 ZrO_2 和超合金铝化物（例如 NiCoCrAlY）的界面发生氧化，热生长氧化物（TGO）则阻碍了打底层的进一步氧化（表 4-8）。

表 4-8 热喷涂涂层炉内处理的实例

喷涂材料	喷涂方法	处理温度/K	处理时间/h	气氛	提高的性能	文献
Al_2O_3	APS	1422~1866	0.5~4	大气	密度提高，从 $\rho=3.38$ 提高至 $3.60g/cm^3$	Thompson 和 Wittmore，1968
ZrO_2	APS	1370~1870	1~36	大气	弹性模量，×4	Eaton 和 Novak，1987
$YBa_2Cu_3O_x$	APS	1223，随后处理温度 673~773	1~100，随后处理 24~36h	大气，随后氧气气氛	恢复超导效应	Pawlowski 等，1991
热障涂层，ZrO_2+NiCoCrAlY	VPS-NiCoCrAlY APS~ZrO_2	循环处理，最高温度 1394	加热 10min，保温 40min，然后冷却 10min	大气	面层和打底层间形成热生长氧化物	Tang 和 Schoenung，2005
Cu	VPS	1070	—	H_2	电阻率从 14 减少至 7μΩcm	Braguier 等，1973
16MnCr5 基材上的 Al_2O_3	APS	773~863	4~50	N_2	基材硬化	Nestler 等，1996
NiCoCrAlY	VPS	1323	4	真空	提高打底层的结合强度	Cosack 等，1992

2. 金属和合金涂层处理

Braguier 等（1973）对铜涂层在氢气气氛下进行了处理，以减少氧化物含量并减小电阻率。目前，冷喷涂提供了另外一个得到不需要后处理类似的铜涂层，在氮气气氛下，等离子在增碳气氛下能使得陶瓷涂层下的钢基体硬化（Nestler 等，1996，1999）。另外一方面，真空处理可用于制造热障涂层，这种处理增强了透平叶片上打底层的结合强度，表 4-8 列出了上述炉内处理的细节。

4.1.3 热等静压

热等静压，即同时对处理试件施加高压（可达 300MPa）和高温（可高达 2300K）。处理时，试样被密封在罐子中，通过压力机施加工作压力，最终的压力依靠蒸气的膨胀来达到，热等静压只能用于小的喷涂试样上。

1. 陶瓷及金属陶瓷的处理

采用热等静压陶瓷层产生的主要变化有：

- 致密化，孔隙减少，裂纹减小；
- 一些物相的结晶，比如，ZrO_2 +8% Y_2O_3 中稳定的四方相；
- 力学性能的提高，比如强度，硬度等；
- 涂层与基体结合强度的提高。

表4-9列出了一些喷涂陶瓷和金属陶瓷热等静压处理的实例。

2. 合金涂层

热等静压用于合金涂层处理可提高它们的力学性能及抗热蚀性能，表4-9给出了一些这样的实例。

表4-9　热等静压处理热喷涂陶瓷，金属陶瓷和合金涂层的实例

喷涂材料	喷涂方法	处理温度/K	处理压力/MPa	处理时间/h	提高的性能	文　献
Al_2O_3	APS	1370～1570	100～130	1～2	显微硬度从700提高至1200，拉伸结合强度从几兆帕升高至60MPa	Kuribayashi 等，1986
NiAl粘接层上的 ZrO_2 +8 Y_2O_3	APS	1523	200（Ar）	2	致密，裂纹减少，t′相再结晶	Chen 等，1997
Ti6Al4V +（20～80）HA	APS	1173～1273	180	1	减少孔隙，提高孔尺寸，提高结合强度	Khor 等，1997
Fe +20Cr +9Al +1.5Y	APS	—	—	—	抗热蚀性能提高	Burman 等，1987
Ni +21.5Co +16.3Cr +0.1Al	VPS	1173～1453	180～350	3	显微硬度均匀，屈服强度提高	Steffens 等，1988

4.1.4　火焰重熔

传统的火焰喷涂技术经常用于制备自熔合金涂层，比如含Si和B一类降低合金熔点的NiCrBSi合金。喷涂涂层可以较为容易地用燃烧火焰进行熔化，重熔处理在大约1323K的温度下进行，也可以使用感应重熔和炉内处理实现（Mattes等，1996）。

4.2　浸渍

浸渍主要用于对喷涂涂层开口孔洞进行封孔。液态封孔剂通过毛细作用渗入空隙中并凝固，浸渍有时候随着热处理进行，热处理促进了封孔剂的扩散及组织的均匀。根据浸渍处理的压力，这些浸渍的方法可以分为下述几类（Knuuttila等，1999）：

- 普通大气压力浸渍
- 低压浸渍
- 高压浸渍
- 上述方法的混合

对浸渍方法的选择取决于下列因素：

- 处理试样的尺寸
- 需要渗入的深度

• 封孔剂的性能

低压和高压浸渍适合于处理小工件，对于大工件来说，在普通大气压下浸渍是唯一适合的方法，在这种情况下，封孔剂可以通过刷涂、浸涂或者喷涂的方法完成，浸渍理论在Knuutila等（1999）的综述中有相关论述，本节只介绍与浸渍方法有关的内容：

• 无机浸渍，包括熔融金属和CVD方法
• 有机浸渍

4.2.1 无机封孔剂

浸渍方法主要包括：

• 溶胶-凝胶法
• 磷酸铝盐
• 熔融金属
• 其他方法

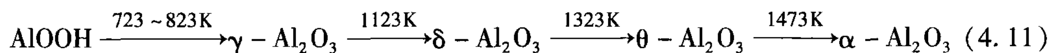
1. 溶胶-凝胶法

这种方法通过施加液态的金属-无机盐前驱体与涂层的表面，前驱体在毛细作用下渗入涂层表面，如式（4.10）所示：

$$d^2 = \frac{\gamma \cos \Theta}{2\eta} \tag{4.10}$$

公式中，渗入深度 d 可以通过假定涂层具有统一半径 r 的毛细管组成得出（Troczynski等，1999，Knuuttila等，1999）。

延长渗透时间，渗透剂具有低的粘度和小的润湿角均有助于促使渗透得更深。开始的前驱体，比如，溶于异丙醇的异丙醇铝（$Al(OC_3H_7)_3$）。Troczynski等（1999）和Moriya等（1994）曾采用过这种会转变成凝胶的溶胶（见1.1.7节），然后通过煅烧按照下述一系列公式转变成氧化铝，（Perrin和Scharff，1999）：



$$AlOOH \xrightarrow{723\sim823K} \gamma-Al_2O_3 \xrightarrow{1123K} \delta-Al_2O_3 \xrightarrow{1323K} \theta-Al_2O_3 \xrightarrow{1473K} \alpha-Al_2O_3 \tag{4.11}$$

用溶胶凝胶法得到的氧化铝可用于密封下列涂层：

• 采用大气等离子弧喷涂法的氧化铝涂层封孔后在673K下进行煅烧（Moriya等，1994）。这种处理有助于减少涂层内相互贯通的孔隙，并提高涂层的耐湿蚀性能。

• 大气等离子弧喷涂法制备的氧化钇稳定氧化锆（热障涂层），封孔后采用煅烧并在1673K以下温度进行热处理（Troczynski等，1999）。Kartikeyan等（1996）在一个类似的研究中，氢氧化铝被用做溶胶，在873K煅烧了1h，然后在1273K下进行了处理，这种处理用于提高热障涂层的热腐蚀性能。

2. 磷酸铝

氢氧化铝与磷酸的水溶液可以被涂敷于多孔的涂层表面，而后在373K、473K、673K下进行了连续的热处理（每环节处理2h）以完全去除磷酸铝的水分。这样的处理用于下列涂层的封孔：

• 采用大气等离子弧喷涂的氧化铬涂层（Vippola等，2002），以及氧化铝复合氧化铬涂层（Leivo等，1997），这些涂层的抗磨粒磨损性能和抗冲蚀性能得到了提高。

• 大气等离子弧喷涂的氧化钇稳定氧化锆涂层，封孔工艺成为制备面层厚度1000μm的

厚热障涂层的一个步骤（Ahmaniemi 等，2002）。

3. 熔融金属

这种浸渍的方法将具有低熔点金属的“箔片”放置于涂层表面，然后在真空炉中加热至熔点以上。下列作者使用过这种浸渍的方法：

- Ito 等（1988）用铜箔对大气等离子弧喷涂的钛-钼涂层进行封孔。铜箔在 0.1Pa 的真空中加热至 1370K（铜的熔点为 1358K）处理 10 ~ 30min。作者发现封孔后的涂层结合强度更高并且具有更好的耐蚀性能。
- Ohmori 等（1994）用锰对氧化铝稳定的氧化锆和氧化钇稳定氧化锆涂层。封孔片在 10^{-3}Pa 的真空中加热 1573K（锰的熔点为 1519K）。结果发现这种处理有助于提高涂层的力学性能（显微硬度与断裂韧度）。

4. 其他方法

（1）渗铬　渗铬时先在涂层表面施加渗透剂，渗透剂含有研磨的铬粉与其他试剂，比如，氧化铝、氯化铵或/和水以利于渗透。涂层可以是置于混合物中（Takeuchi 等，1998）或者将它们喷在表面上（Carr 和 Jones，1984）。然后带有涂层的工件在 1203K 下进行 8h 处理或者 810K 下进行 14h 热处理。这种处理用于下列涂层的致密化：

- 大气等离子喷涂氧化锆涂层，用于绝热发动机（Carr 和 Jones，1984）；
- 同样采用大气等离子喷涂的用于抗磨损的碳化铬-镍镉金属陶瓷涂层，表现出更好的抗热冲击性能（Takeuchi 等，1998）。

（2）化学处理　陶瓷涂层可以用含玻璃的成分，如 SiO_2 或者其他氧化物，进行封孔。封孔过程同时伴随着在玻璃软化温度下的热处理过程，一个实例就是将大气等离子喷涂的氧化钇稳定氧化锆涂层用硝酸锆与硝酸钇的混合水溶液进行封孔（Li 等，2005）。封孔后的试样进行二次热处理，每次在 773K 下处理 30min，直至硝酸盐完全分解并转变成 YSZ。这种处理用于管状固体氧化物燃料电池中的固体电极的致密化。类似的大气等离子喷涂 YSZ 涂层可采用 10μm 厚的 CVD 制备的氧化锆膜进行致密化。此外，真空等离子喷涂的疏松钛涂层，用 NaOH 溶液在 313K 处理 24h，这种处理改变了涂层表面的形貌，在表面产生了对生物活性有利的 Ti-OH 团（Shi 等，2001）。

4.2.2　有机封孔剂

有机封孔剂可以是一种或者是两种成分的树脂。单一成分的系统通过加热固化或者紫外光固化。两种成分的树脂在硬化剂作用下发生聚合反应。使用的有机封孔剂主要有（Knuuttila 等，1999）：

- 环氧树脂
- 酚醛树脂
- 硅酮树脂
- 聚亚胺酯
- 聚乙烯酯
- 聚甲基丙烯酸酯
- 石蜡

关于有机封孔剂的一个使用实例是硅酮树脂抹到大气等离子喷涂的氧化铝涂层表面以减

少涂层对水的吸附。喷涂态的氧化铝结晶相是容易吸水的γ相，另外一方面，水有很高的相对介电常数（在1kHz下，$\varepsilon_r \approx 88$），这将有可能提高喷涂氧化铝涂层的介电常数及电漏损失，通常喷涂态涂层介电常数在这个频率下大约是10。在一些涂层的应用上，喷涂态氧化铝的介电常数不能太高，应保持在一定数额以下，比如用于聚合膜的电晕处理的电晕辊。采用硅酮树脂（$\varepsilon_r \approx 2.5$）浸渍处理可以保证这一标准。另外一个封孔的应用是采用不同的树脂（硅酮树脂、环氧树脂、氟树脂等）对火焰加丝喷涂的Al+2%Zn涂层，封孔有助于提高涂层的耐盐雾腐蚀能力（Tanka和Takatani，2001）。

4.3 精加工

在很多工业应用领域，热喷涂的涂层后都必须进行后续的精加工，满足诸如尺寸公差、表面粗糙度的要求。先用磨削达到所需的尺寸，然后用抛光或者精磨以达到所要求的表面粗糙度要求。

4.3.1 打磨

陶瓷涂层的打磨，可使用金刚石或者立方碳化硼砂轮。金属陶瓷，可以用碳化硅砂轮打磨（Ibrahim和Sampath，1996）。最重要的磨削参数有（Massad，1985）：

- 磨粒的类型（立方氮化硼、金刚石等）
- 磨粒大小
- 磨粒的含量
- 磨粒的连接类型（金属或树脂）
- 砂轮转速
- 工件的转速或者线速度
- 磨削深度

4.3.2 抛光和精磨

抛光可采用与磨削同样的机械，但是需要换成更细的磨粒。对抛光参数的仔细选择可以得到表面粗糙度Ra的值小于0.2μm（如氧化铬涂层）。更低的表面粗糙度值可以通过精磨来实现，精磨是将磨粒（金刚石或者氧化铝）混在油中或者油脂混合物中（Boyd，1985），如果由于打磨或者抛光机器的振动在表面造成一些痕迹，也可以用精磨来修饰。

参 考 文 献

[1] Agrawal, D.K. (1998). Microwave processing of ceramics, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 3, 480–485.

[2] Ahmaniemi, S., Tuominem, J., Vuoristo, P. and Mäntylä, T. (2002). Sealing procedures for thick thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 11, 320–332.

[3] Aihua, W., Zengyi, T., Beidi, Z, Jiangmin, F., Xianyao, M., Shijun, D. and Xudong, C. (1992). Laser modification of plasma sprayed Al_2O_3 + 13 wt% TiO_2 coatings on a low carbon steel, *Surf. Coat. Technol.*, 52, 141–144.

[4] Aihua, W., Beidi, Z., Zengyi, T., Xianyao, M., Shijun, D. and Xudong, C. (1993).

Thermal-shock behaviour of plasma sprayed $Al_2O_3 + 13\,wt\%\ TiO_2$ coatings on Al-Si alloy influenced by laser remelting, *Surf. Coat. Technol.*, 37, 169–172.
[5] Alam, S, Sasaki, S., Shimura, H., Kawakami, Y. and Hassan, M.A. (1997). Tribological and microstructural investigations of bronze coating by laser and plasma hybrid spraying technique, in *Surface Modification Technologies* X, T.S. Sudarshan, K.A. Khor and M. Jeandin (Eds), The Institute of Materials, London, UK, pp. 918–926.
[6] Allmen, von M. (1980). Coupling of beam energy to solids, in *Laser and Electron Beam Processing of Materials*, P.S. Peary (Ed.), Academic Press, New York, pp. 6–19.
[7] Ayers, J.D. and Schaefer, R.J. (1979). Consolidation of plasma sprayed coatings by laser remelting, *Proc. SPIE*, **198**, 57–64.
[8] Bass, M. (1983). Laser heating of solids, in *Physical Processes in Laser–Materials Interactions*, M. Bertolotti (Ed.), Plenum Press, New York, NY, USA, pp. 77–115.
[9] Beczkowiak, J., Keller, H. and Schwier, G. (1996). Al_2O_3–TiO_2 Schichten-eine Alternative zu Cr_2O_3, in *Thermische Spritzkonferenz TS'96*, Vol. 175, E Lugscheider (Ed.), E., DVS-Berichte, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 68–71.
[10] Bhat, H., Herman, H. and Coyle, R.J. (1983). Laser processing of plasma sprayed NiCr coatings, in *Lasers in Materials Processing*, TMS-AIME, Warrendale, PA, USA, pp. 176–83.
[11] Birch, E. (1997). Applied Laser Engineering, West Molesey, UK, Personal Communication.
[12] Boyd, L.L. (1985). Method for finishing thermal sprayed coatings, in *Thermal Spray Coatings: New Materials, Processes and Applications*, F.N. Longo (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 135–138.
[13] Braguier, M., Bejat, J., Tueta, R., Verna, M., Aubin, G. and Naturel, C. (1973). Improvements of plasma spraying process for hybrid microelectronics, in *Conference on Hybrid Electronics and Microelectronics*, Cantebury, UK, 25–27 September, pp. 15–37.
[14] Brandl, W., Marginean, G., Maghet, D. and Utu, D. (2004). Effects of specimen treatment and surface preparation on the isothermal oxidation behaviour of the HVOF-sprayed MCrAlY coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **188–189**, 20–26.
[15] Burman, C., Ericsson, T., Kvernes, I. and Lindblom, Y. (1987). Coatings with lenticular oxides preventing interdiffusion, *Surf. Coat. Technol.*, **32**, 127–140.
[16] Capp, M.L. and Rigsbee, J.M. (1984). Laser processing of plasma-sprayed coatings, *Mater. Sci. Eng.*, **62**, 49–56.
[17] Carr, J. and Jones, J. (1984). Post densified Cr_2O_3 for adiabatic engine, *SAE Technical Paper*, No. 840 432, Warrendale, PA, USA.
[18] Carslaw, H.S and Jaeger, J.C. (1959). *conduction of Heat in Solids*, 2nd Edition, Oxford University Press, London, UK.
[19] Chen, C., Wei, W.-C. and Chang, K.-J. (1996). Laser remelting process for plasma-sprayed zirconia coatings, *US Patent*, 5 576 069.
[20] Chen, H.C., Pfender, E. and Heberlein, J. (1997). Structural changes in plasma-sprayed ZrO_2 after hot isostatic pressing, *Thin Solid Films*, **293**, 227–235
[21] Cheng, J., Agrawal, D., Roy, R. and Jayan, P.S. (2000). Continuous microwave sintering of alumina abrasive grits, *J. Mater. Proc. Technol.*, **108**, 26–29.
[22] Chwa, S.O., Ohmori, A., Yang, H. and Zhou, Z. (2001). Surface modification of plasma sprayed coating by using YAG laser equipped with a kaleidoscope, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E. Lugscheider, ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 575–582.
[23] Cosack, T., Pawlowski, L., Schneiderbanger, S. and Sturlese, S. (1992). Thermal barrier on turbine blades by plasma spraying with improved cooling, in *Proceedings of 37th ASME Int. Gas Turbine & Aeroengine Congress and Exposition*, Köln, Germany, June 1–4, ASME, New York, NY, USA, Paper 92-GT-319.
[24] Dallaire, S. and P. Cielo, P. (1982). Pulsed laser treatment of plasma sprayed coatings, *Metall. Trans., B*, 13, 479–483.
[25] Dallaire, S. and Cielo, P. (1983). Pulsed laser glazing, *Thin Solid Films*, **108**, 19–27.
[26] Dane, C.B., Hackel, L.A., Daly, J. and Harrison, J. (1998). Shot peening with lasers,

Adv. Mater. Proc., 153, 37–38.

[27] Das, D.K. (1994). Surface roughness created by laser surface alloying of aluminium with nickel, *Surf. Coat. Technol.*, 64, 11–15.

[28] Deram, V., Minichiello, C., Vannier, R.-N., Le Maguer, A., Pawlowski, L. and Murano, D. (2003). Microstructural characterizations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 166, 153–159.

[29] Devaux, D., Fabbro, R. and Virmont, J., (1991). Generation of shock waves by laser–matter interaction in confined geometries, *J. Phys. IV, Coll. C7*, 1, 179–182.

[30] Dyshlovenko, S. (2005). Modélisation des procédés de la projection plasma et du traitement laser de hydroxyapatite, *Ph.D. Thesis*, ENSCL, Lille, France.

[31] Eaton, H.E. and Novak, R.C. (1987). Sintering studies of plasma sprayed zirconia, *Surf. Coat. Technol.*, 32, 227–236.

[32] Fu, Y., Batchelor, A.W., Xing, H. and Gu, Y. (1997). Wear behaviour of laser-treated plasma-sprayed ZrO_2 coatings, *Wear*, 210, 157–164.

[33] Galasso, F.S. and Veltri, R. (1983). Observation of laser interaction with ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62, 253–254.

[34] Gorecka–Drzazga, A., Golonka, L., Pawlowski, L. and Fauchais, P. (1984). Application of the plasma spraying process to the production of metal–ceramics substrates for hybrid electronics, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 21, 153–165.

[35] Groc, M., Pawlowski, L., Smurov, I., Clinton, G. and Pitt, R. (1996). Modeling of the laser engraving at plasma sprayed Cr_2O_3 coatings on anilox rolls, in *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 603–613.

[36] Groc, M., Pawlowski, L. and Smurov, I. (1997). Modeling of the laser engraving at plasma sprayed Al_2O_3, TiO_2 and Al_2TiO_5 coatings for anilox rolls, in *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 41–49.

[37] Herziger, G. and Loosen, P. (1993). *Werkstoffbearbeitung mit Laserstrahlung*, Carl Hanser Verlag, München, Germany.

[38] Hocking, M.G., Vasantasree, V. and Sidky, P.S. (1989). *Metallic and Ceramic Coatings*, Longman, Burnt Mill, UK.

[39] Ibrahim, A. and Sampath, S. (1996). Effect of grinding mechanisms on surface finish and hardness of thermally sprayed WC–Co, in *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 493–499.

[40] Ingham, H.S. (1967). Flame spraying employing laser heating, *US Patent*, 3 310 423.

[41] Ito, H., Nakamura, R. and Shiroyama, M. (1988). Infiltration of copper into titanium molybdenum spray coatings, *Surf. Eng.*, 4, 35–38.

[42] Jasim, K.M., West, D.R.F., Steen, W.M. and Rawlings, R.D. (1989). Laser surface sealing of plasma sprayed yttria stabilized zirconia ceramics, in *Laser Materials Processing, ICALEO'88*, G. Buck (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 17–30.

[43] Jasim, K.M., Rawlings, R.D. and West, D.R.F. (1991). Pulsed laser processing of thermal barrier coatings, *J. Mater. Sci.*, 26, 909–916.

[44] Jasim, K.M., Rawlings, R.D. and West, D.R.F. (1992). Characterization of plasma-sprayed layers of fully yttria-stabilized zirconia by laser sealing, *Surf. Coat. Technol.*, 53, 75–86.

[45] Kartikeyan, J., Berndt, C.C., Ristorucci, A. and Herman, H. (1996). Ceramic impregnation of plasma sprayed thermal barrier coatings, in *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 477–482.

[46] Khor, K.A. and Cheang, P. (1994). Laser post-treatment of thermally sprayed hydroxyapatite coatings. In: *Thermal Spray Industrial Applications*, eds. C.C. Berndt and S. Sampath, ASM Int., Materials Park, OH, USA, 153–7.

[47] Khor, K.A., Yip, C.S. and Cheang, P. (1997). Post-spray hot isostatic pressing of plasma sprayed Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composite coatings, *J. Mater. Proc. Technol.*, 71,

280–287.
[48] Khor, K.A., Yu, L.-G., Chan, S.H. and Cheang, P. (2002). Spark plasma sintering of plasma sprayed HA coatings, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002 Essen*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 1024–1028.
[49] Khor, K.A., Yu, L.-G., Chan, S.H. and Chen, X.J. (2003). Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS), *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1855–1863.
[50] Knuuttila, J., Sorsa, P. and Mäntylä (1999). Sealing of thermal spray coatings by impregnation, *J. Ther. Spray Technol.*, **8**, 249–257.
[51] Kuribayashi, H., Suganuma, K., Miyamoto, Y. and Koizumi, M. (1986). Effects of HIP treatment on plasma sprayed ceremic coating onto stainless steel, *Ceram. Bull.*, **51**, 1031–1035.
[52] Leivo, E.M., Vippola, M.S., Sorsa, P.P.A., Vuoristo, P.M.J. and Mäntylä, T.A. (1997). Wear and corrosion properties of plasma sprayed Al_2O_3 and Cr_2O_3 coatings sealed by aluminum phosphates, *J. Therm. Spray Technol.*, **6**, 205–210.
[53] Li, C.-J., Ning, X.-J., and Li, C.X. (2005a). Effect of densification processes on the properties of plasma-sprayed YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells, *Surf. Coat. Technol.*, **190**, 60–64.
[54] Li, H., Khor, K.A., Yu, L.G. and Cheang, P. (2005b). Microstructure modifications and phase transformation in plasma-sprayed WC–Co coatings following post-spray spark plasma sintering, *Surf. Coat. Technol.*, **194**, 96–102.
[55] Liang, G.Y. and Wong, T.T. (1997). Microstructure and character of laser remelting of plasma sprayed coating (Ni–Cr–B–Si) on Al–Si alloy, *Surf. Coat. Technol.*, **89**, 121–126.
[56] Maricocchi, A., Bartz, A. and Wortman, D. (1997). PVD TBC experience on GE aircraft engines, *J. Therm. Spray Technol.*, **9**, 193–199
[57] Masse, J.E. and Barreau, G. (1995). Laser generation of stress waves in metal, *Surf.* Coat. *Technol.*, 70, 231–234.
[58] Mateos, J., Cuetos, J.M., Fernandez, E. and Cadenas, M. (1997). Effect of laser treatment on tungsten carbide coatings, in *Surface Treatment*'97, M.H. Aliabadi and C.A. Berbbia (Eds), Computational Mechanical Publishers, Southampton, UK, pp. 239–246.
[59] Matthes, K.J., Weichbrodt, K.-H., Lanzendörfer, G., Lugscheider, E., Nyland, A. and Sicking, R. (1996). Flammspritzen mit nachfolgendem Einschmelzen einer NiCrBSi-Legierung auf vergüteten Stählen, *Schw. Schn.*, **48**, 116–125.
[60] Massad, R.B. (1985). Diamond wheel grinding of thermal spray materials, in *Thermal Spray Caotings: New Materials, Processes and Applications*, F.N. Longo (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 139–146.
[61] Meiners, E. (1996). Mikrostrukturierung von Makrooberflächen – Laseranwendungen in der Druckformenherstellung, in *Proceedings of the 6th European Conference on Laser Treatment of Materials, ECLAT'96* F. Dausinger, H.W. Bergmann and J. Sigel (Eds), AWT, Stuttgart, Germany, pp. 663–674.
[62] Moriya, K., Tomino, H., Kandaka, Y., Hara, T. and Ohmori, A. (1994). Sealing of plasma-sprayed ceramic coatings by sol–gel process, in *Thermal Spray Industrial Applications*, C.C. Berndt and S. Sampath (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 549–553.
[63] Murakami, T, Sasaki, S., Ito, K., Inui, H. and Yamaguchi, M. (2004). Microstructure of Nb substrates coated with $Mo(Si, Al)_2$–Al_2O_3 composite and B-doped Mo_5Si_3 layers by spark plasma sintering, *Intermetallics*, **12**, 749–754.
[64] Nestler, M.C., Spies, H.-J., Herrmann, K., Klement, K. and Wewel, M. (1996). Thermochemische Nachbehandlung von Spritzschichten, in *Thermische Spritzkonferenz TS'96*, Vol. 175, E. Lugscheider (Ed.), DVS-Berichte, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 190–193.
[65] Nestler, M.C., Spies, H.-J. and Herrmann, K. (1999). Improvement of coating character-

istics and end-use performance of thermal sprayed coatings through post-treatments like hardening, nitriding or carburizing, in *Proceedings of the United Thermal Spray Conference, 1999, Düsseldorf*, E. Lugscheider and P. Kammer (Eds), DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 213–218.

[66] Ohmori, A., Hirano, S. and Kamada, K. (1993). Spraying TiN by a combined laser and low-pressure plasma spray system, *J. Therm. Spray Technol.*, 2, 137–144.

[67] Ohmori, A., Zhou, Z. and Inoue, K. (1994). Improvement of plasma-sprayed ceramic coating properties by heat-treatment with liquid Mn, in *Thermal Spray Industrial Applications*, C.C. Berndt and S. Sampath (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 543–548.

[68] Pangborn, R.J. and Beaman D.R (1980). Laser glazing of sprayed metal coatings, *J. Appl. Phys.*, 51, 5992–5993.

[69] Pawlowski, L. (1996). Technology of thermally sprayed anilox rolls: state of art, problems and perspectives, *J. Therm. Spray Technol.*, 5, 317–335.

[70] Pawlowski, L. (1998). Quality improvement of coating by a prespray and postspray process, *J. Therm. Spray Technol.*, 7, 3–6.

[71] Pawlowski, L. (1999). Thick laser coatings: a review, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 279–295.

[72] Pawlowski, L. (2003). *Dépôts Physiques. Techniques, microstructures et propriétés*, Presse Polytechnique et Universitaire Romande, Lausanne, Switzerland.

[73] Pawlowski, L., Gross, A. and McPherson, R. (1991). Microstructure of plasma sprayed $YBa_2Cu_3O_x$ high-temperature superconductor, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3803–3808.

[74] Pawlowski, L., Rapinel, H., Tourenne, F. and Jeandin, M. (1997). Traitement laser des dépôts plasma d'hydroxyapatite, *Galv. Org. Traite. Surf.*, **676**, 433–437.

[75] Perrin, R. and Scharff, J.-P. (1999). *Chimie Industrielle*, Dunod, Paris, pp. 400–406.

[76] Peyre, P., Fabbro, R., Berthe, L. and Dubouchet, C. (1996). Laser shock processing of materials, physical processes involved and examples of applications, *J. Laser Appl.*, 8, 135–141.

[77] Prawara, B., Yara, H., Miyagi, Y. and Fukushima, T. (2003). Spark plasma sintering as a post-spray treatment for thermally-sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **162**, 234–241.

[78] Ranz, X., Pawlowski, L., Sabatier, L., Fabbro, R. and Aslanian, T. (1998). Phases transformation in laser treated hydroxyapatite coatings, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, 1343–1349.

[79] Rotshtein, V.P., Proskurovsky, D.I., Ozur, G.E., Ivanov, Yu.F. and Markov, A.B. (2004). Surface modification and alloying of metallic materials with low-energy high-current electron beams, *Surf. Coat. Technol.*, **180–181**, 377–381.

[80] Roy, R., Agrawal, D., Cheng, J. and Gedevanishvili, S. (1999). Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field, *Nature*, **399**, 668–670.

[81] Schnick, T., Tondu, S., Peyre, P., Pawlowski, L., Steinhäuser, Wielage, B., Hofmann, U. and Bartnicki, E. (1999). Laser shock processing of Al–SiC composite coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 296–300.

[82] Shi, J.M., Ding, C.X. and X.Q. Wu (2001). Preparation of bioactive and porous titanium coating by vacuum plasma spraying and chemical treatment, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 593–597.

[83] Siegman, A.E. (1986). *Lasers*, University Science Books, Sausalito, CA, USA.

[84] Singh, J., Bhat, B.N., Poorman, R., Kar, A. and Mazumder, J. (1996). Laser glazing of vacuum plasma coated NARloy – Z, *Surf. Coat. Technol.*, **79**, 35–49.

[85] Skrzypczak, M., Bertrand, P., Zdanowski, J. and Pawlowski, L. (2001). Modeling of temperature fields in the graphite target at pulsed laser deposition of CN_x films, *Surf. Coat. Technol.*, **138**, 39–47.

[86] Steffens, H.-D., Dammer, R. and Fischer, U. (1988). Post treatment of metal composites

by hot isostatic pressing, *Surf. Eng.*, 4, 38–42.

[87] Streiff, R., Pons, M. and Mazars, P. (1987). Laser induced microstructural modifications in a vacuum plasma sprayed NiCoCrAlYTa coating. *Surf. Coat. Technol.*, **32**, 85–95.

[88] Takeuchi, J., Murata, Y., Harada, Y., Tomita, T., Nakahama, S. and Go, T. (1998). An improvement of Cr_3C_2–NiCr sprayed coatings followed by chromium diffusion treatment, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1425–1430.

[89] Tanaka, M. and Takatani, Y. (2001). Evaluation of sealants on Al–Zn alloy sprayed coating by galvanostatic technique, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, E.F. Khor and E.F. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Parks, OH, USA, pp. 621–625.

[90] Tang, F. and Schoenung, J.M. (2005). Local accumulation of thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings with rough top-coat/bond-coat interfaces, *Scrip. Mater.*, **52**, 905–909.

[91] Thompson, V.S. and Whittemore, Jr, O.J. (1968). Structural changes on reheating plasma-sprayed alumina, *Ceram. Bull.*, 47, 637–641.

[92] Tomaszek, R., Pawlowski, L., Zdanowski, J., Grimblot, J. and Laureyns, J. (2004). Microstructural transformation of TiO_2, $Al_2O_3+13TiO_2$ and $Al_2O_3+40TiO_2$ at plasma spraying and laser engraving, *Surf. Coat. Technol.*, **185**, 137–149.

[93] Tondu, S., Schnick, T., Pawlowski, L., Wielage, B., Steinhäuser, S. and Sabatier, L. (1998). Laser glazing of FeCr – TiC composite coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **123**, 247–251.

[94] Troczynski, T., Pawlowski, L., Third, N., Covelli, L. and Smurov, I. (1998). Physico-chemical treatment of zirconia coatings for thermal barriers, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1337–1342.

[95] Troczynski, T., Yang, Q. and John, G. (1999). Post-deposition treatment of zirconia thermal barrier coatings using sol–gel alumina, *J. Therm. Spray Technol.*, **8**, 229–234.

[96] Tsai, H.L. and Tsai, P.C. (1995). Performance of laser-glazed plasma-sprayed (ZrO_2–12 wt% Y_2O_3)/(Ni–22 wt% Cr–10 wt% Al–1 wt%Y) thermal barrier coatings in cyclic oxidation tests, *Surf. Coat. Technol.*, **71**, 53–59.

[97] Utu, D., Brandl, W., Marginean, G., Cartis, I. and Serban, V.A. (2005). Morphology and phase modification of HVOF-sprayed MCrAlY-coatings remelted by electron beam irradiation, *Vacuum*, 77, 451–455.

[98] Vippola, M., Ahmaniemi, S., Vuoristo, P., Lepistö, Mäntylä, T. and Olsson, E. (2002). Microstructural study of aluminum phosphate-sealed, plasma-sprayed chromium oxide coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 11, 253–260.

[99] Wielage, B. and Fleischer, K. (1998). Electron beam post-treatment of coatings plasma sprayed onto magnesium alloy, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1448–1453.

[100] Wielage, B., Steinhäuser, S., Pawlowski, L., Smurov, I. and Covelli, L. (1998). Laser treatment of vacuum plasma sprayed CoCrAlY alloy, in *Surface Modification Technologies XI*, T.S. Sudarshan, M. Jeandin and K.A. Khor (Eds), The Institute of Materials, London, UK, pp. 687–698.

[101] Zaplatynski, I. (1982). Performance of laser-glazed zirconia thermal barrier coatings in cyclic oxidation and corrosion burner rig test, *Thin Solid Films*, 95, 275–284.

[102] Znamirowski, Z., Czarczynski, W., Le Maguer, A. and Pawlowski, L. (2003). Plasma sprayed and laser engraved field electron emitters, *Surf. Coat. Technol.*, 165, 211–215.

[103] Znamirowski, Z., Pawlowski, L., Cichy, T. and Czarczynski, W. (2004). Low microscopic field electron emission from surface of plasma sprayed and laser engraved TiO_2, $Al_2O_3+13TiO_2$ and $Al_2O_3+40TiO_2$ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 187, 37–46.

第 5 章　热喷涂物理和化学过程

在与基材接触之前，进入焰流的粉末颗粒（或者是喷涂丝材形成的颗粒）将经历一个很快的加速过程和强烈的加热过程。熔化的液体颗粒可能会蒸发，导致其尺寸减小，金属粉末也将发生氧化。最终得到涂层的结构和性能很大程度上取决于粉末颗粒在飞行中发生的这些变化，但是对热喷涂焰流的认识，以及对它们和喷涂颗粒的相互作用的理解，都需要人们掌握一些流体力学和化学工程方面的知识。大多数情况下，这些知识并不为热喷涂领域中的材料工程师、机械工程师和技术人员所熟悉。尽管这些知识不易为人所知，但它们却是理解热喷涂技术的本质过程所必需的。目前对于颗粒速度、温度参数的测量已经达到比较好的精度。许多喷涂车间也已经或者即将要装备这种商业化的测量设备。另外一方面，使用数值模拟计算焰流与喷涂粉末相互作用的数值计算程序也正在变得流行起来。目前，喷涂过程可以被各种不同的传感器（高温测量仪、CCD 摄像头、热电偶等）同步监控并且用计算机进行数值模拟，数值计算的结果也可通过实验采集的数据进行验证和修正。在某些情况下，甚至有可能实现对喷涂过程的全自动控制。

5.1　焰流和射流

对热喷涂焰流和射流[㊀]的表征主要是对其速度、温度空间分布的实验测量或者数值计算。这些参数反过来决定了气流的密度、热导率、粘度，它们又影响了气体与粉末颗粒之间的动量传输和热交换作用。这些参数是理解并模拟颗粒在焰流中的运动和加热过程所需的最基本的参数。通常来说，计算得到的速度和温度在空间的分布与时间是无关的，这是一个很重要的简化，因为焰流/射流随着时间的变化并不是总保持稳定的，其不稳定性取决于每种喷涂技术的性质，不同的喷枪有不同的不稳定的原因。以等离子喷枪为例，喷涂时电弧会从某个点窜动到另外一个点，窜动的频率为几千赫。周期性的弧根波动会使等离子射流的性质发生变化，这些变化又反过来作用于喷涂颗粒上，使颗粒的速度和温度出现变化。当等离子弧喷涂氧化锆和氧化铝时，据估计，粉末颗粒速度和温度变化的幅度分别是 $\Delta v_p = 200\text{m/s}$，$\Delta T_p = 600\text{K}$。图 5-1 显示了等离子弧喷涂过程中在不同时间尺度上的不稳定性。

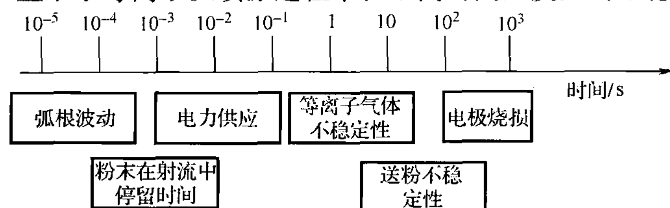


图 5-1　等离子弧喷涂过程中发生的不同类型的不稳定性与粉末在射流中停留时间的比较（根据 Dussoubs 等，1997）

㊀ 射流（Jet）是本着没有燃烧反应的气流，如发生于等离子弧喷涂过程中；焰流（flames）是指通过燃烧反应产生的气流，如火焰喷涂或者高速火焰喷涂。

另外一个周期性波动的例子是发生在爆炸喷涂（D-gun）过程中的爆炸，其频率约为10Hz。产生焰流（和射流）的喷枪内所发生的现象对各种不稳定性起绝对影响作用，但是只有很少关于这方面的理论研究（Baudry 等，2004）。此外，从喷枪喷出的高温气体与周围环境气体的混合过程会非常剧烈，形成不稳定的湍流。因此，所发表的关于焰流和射流的温度和速度的空间分布都指的是其时间分布上的平均值。

射流和焰流的性质主要有：

1. 气流微分方程

均质气流的控制方程遵循下列规则（Boulos 等，1994；Cheng 等，2003；Patankar，1980）

（1）质量守恒　对于不生成其他化学组分的气体来说

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho_g \boldsymbol{v}_g) = 0 \tag{5.1}$$

（2）动量守恒　即施加于粘性流体不同成分上的力处于平衡，这些力有（Ouziaux 和 Perrier，1978）：重力、流体压力、接触力（对于粘性流体来说）、外加力。表述动量守恒的方程也被称为那维斯托克顿方程或流体基本方程，在忽略外加力的情况下其形式如下（Patankar，1980，Eichert，1996）：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g \boldsymbol{v}_g) + \mathrm{div}(\rho_g \boldsymbol{v}_g x \boldsymbol{v}_g) = \mathrm{div}[\eta_g \mathbf{grad}(\boldsymbol{v}_g)] - \mathbf{grad}(P_g) + \boldsymbol{V} \tag{5.2}$$

其中：

$$\boldsymbol{V} = \mathbf{grad}(\frac{1}{3}\eta_g \mathrm{div}(\boldsymbol{v}_g)) \tag{5.3}$$

（3）能量守恒　遵循热力学第一定律，遵循如下形式（Pantankar，1980；Eichert，1996）：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g H_g) + \mathrm{div}(\rho_g \boldsymbol{v}_g H_g) = \mathrm{div}(\lambda_g \mathbf{grad} T_g) + S \tag{5.4}$$

对于高速流体，气体总的焓由两部分构成（Cheng 等，2003）：

1）动能［式（5.5）中的右项］。

2）势能，与内能有关［式（5.6）］。

$$H_g = h_g + \frac{v_g^2}{2} \tag{5.5}$$

$$h_g = \int_{T_0}^{T_g} c_p \mathrm{d}T \tag{5.6}$$

（4）紊流　许多焰流和射流都应该考虑紊流的情况，随时间变化的守恒方程对于层流和紊流都是适用的，几乎所有喷涂技术中的射流或者焰流都是紊流状态，直至很小的时间尺度上流场仍是不稳定的，这就是为什么对于紊流来说，总是采用随时间平均的公式。最常用来描述紊流的模型是由 Launder 和 Spalding 发展的“$k-\varepsilon$”模型或“双程模型”。其中 k 和 ε 的值可以通过两个独立的微分方程来获得，这两个方程在如 Patankar（1980）、Eichert（1886）或 Cheng（2003）等人的工作中介绍过。在 Patankar（1980）的工作之后，很多作者（Dussoubs 等，1997；Eichert 等 1998）使用过一个符合“广义守恒原则”的公式。

解这些守恒的公式能让我们获得焰流或射流的温度场、速度场、密度场，但是必须同时

给出：

1）所有类型的焰流和射流的边界条件和初始条件。

2）在如火焰喷涂或者高速火焰喷涂的燃烧火焰中，反应物之间反应的热力学数据；在等离子喷涂中电子解离、电离以及结合的数据。

3）热喷涂中使用的气体的流体性质。

4）对于如爆炸喷枪或者高速火焰喷涂（Cheng 等，2003）中大马赫数的超声速流体（$M>1$）来说，必要的修正系数。

（5）边界条件　通常情况下假定是一个圆柱的形状，圆筒的一部分在模拟的喷嘴内，另外一部分在外面（Williamson 等，2002，Dyshlovenko 等，2006）。一些作者则模拟完全在喷嘴外的焰流或射流（Bolot 等，1997；Dyshlovenko 等，2004）。这个圆柱体称为计算域，有沿着半径 R 的两个面，即入流和出流的边界，沿着长度方向的一个外表面，即开放的边界（喷枪外的）和喷嘴的壁（图 5-2）。

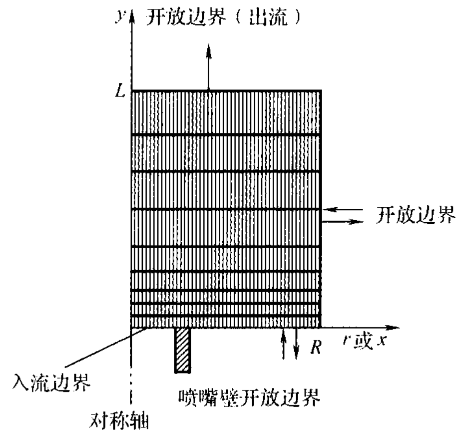


图 5-2　模拟计算焰流或射流时喷嘴外计算域的示意图

计算域中假定“进入流”的温度场和速度场符合幂定律，式（5.7）给出了计算速度场的幂定律：

$$v=v_0\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^n\right] \tag{5.7}$$

式中，n 的值根据实验的数据确定（如在 Bolot 等，2004 的研究中，$n=3$），中心线处的值可以通过拟合确定（如 Williamson 等，2002）。对于紊流的动能 k 的分布及其耗散率 ε 来说，入流的条件是必须要设定的，Williamson 等（2002）给出了关于上述分布的实例。对于计算域中的开放边界来说，只假定了普通大气压的条件，计算的流向可以是流入或者是流出的（Dussoubs 等，1997）。对于出流面来说，通常设定了无梯度的温度和速度，最后固定边界，或者是喷嘴壁或者壁面（图 5-2）。对于这个边界来说，一些作者采用了随温度变化的热流条件（Baudry 等，2004），而其他人则预设了一个恒定的温度。

（6）热力学数据　热力学数据与焰流或者射流中的反应物种类有关。为了获得上述值，首先需要比较紊流与化学反应的时间尺度。大多数研究者假定化学反应远比紊流快（如 Eichert 等，1998）。假定气体是在局部区域内处于热力学平衡的，而且可能的化学反应是一进入计算场立即就结束了的（Cheng 等 2003）。对于燃烧的火焰来说，典型的燃烧反应在第 3 章已经描述过了［式（3.1）］，化学物产生或者消失的速度取决于反应的参数，这可以从阿仑尼乌斯公式计算得出：

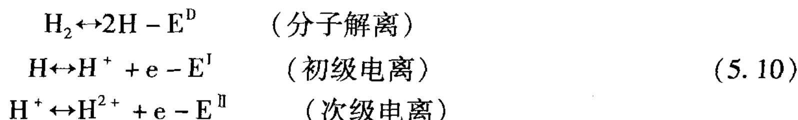
$$k=AT^{\beta}\exp\left(\frac{E_{\mathrm{a}}}{RT}\right) \tag{5.8}$$

必须考虑的反应数量和反应种类的数目是非常重要的，比如，Bandyopadhyay 和 Nylén（2003）认为火焰喷涂中乙炔和氧气的燃烧与44 个可能的反应相关，可能产生 15 种反应物。反应物的浓度根据阿乌尼斯公式计算得到，对于典型的火焰喷途中发生的反应，如：



$$CO_2+O\rightarrow CO+O_2 \tag{5.9}$$

有如下系数：$A = 3.31 \times 10^{10}$；$E_a = 2.29 \times 10^8$ J/kmol；$\beta = 0$。燃烧反应的温度不会超过4000K，而电弧加热气体可达到的温度要高很多，必须考虑到分子的解离、初级电子电离和次级电子电离，如下述公式描述氢气分子的解离和电离：



$$H_2 \leftrightarrow 2H - E^D \quad （分子解离）$$
$$H \leftrightarrow H^+ + e - E^I \quad （初级电离） \tag{5.10}$$
$$H^+ \leftrightarrow H^{2+} + e - E^{II} \quad （次级电离）$$

在被电弧加热的气体中，存在一个解离、电离和复合的动态平衡，热力学数据（静态焓、比热容、密度等）取决于等离子体的成分。Boulos 等（1994）介绍了计算这些性质的计算方法，等离子气体的热力学数据可以在 Capitelli（1972）、Pateyron（1986）和 Boulos（1994）等人的研究中找到，例如，图 5-3 显示了纯氩和 Ar + 10% H_2（体积分数）的密度。燃烧火焰中气体的热力学数据可以在如 JANAF 表中找到（Chase 等，1986）。

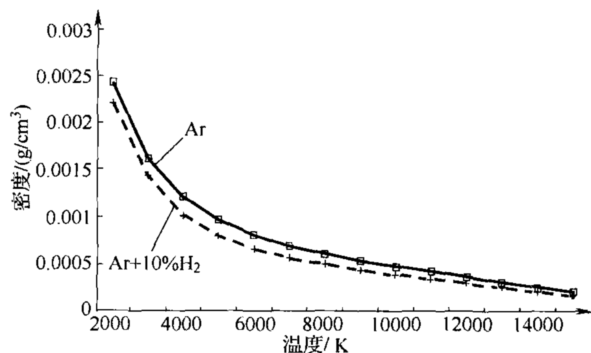


图 5-3 等离子体密度随温度的变化

□—Ar +—Ar + 10% H_2（体积分数）（Capitelli 等，1972）

（7）输送特性 通常，气体的输送特性涉及到在由梯度产生的力作用下的物质流的系数，这些梯度有：浓度梯度-扩散系数，电势-电导率，温度-热导率，流体中临近层的速度-运动粘度。

为了得出射流和焰流的速度，必须知道它们的粘度和热导率㊀。粘性条件下㊁，一个固体表面气体运动的速度会随着其离表面距离的减小而降低，直到表面上其速度降为零。速度的降低可以通过梯度来描述，梯度具有一定的数值，并且梯度会产生气体内部的摩擦力 F。动力粘度是一个无量纲系数，如式（5.11）所示（气体流的外形如图 5-2 所示）。

$$F = \eta_g \left(\frac{\partial v_{g,y}}{\partial x} \right) \tag{5.11}$$

气体中的热流源于温度梯度，而热导率可以按下述公式定义（气流形式如图 5-2 所示）。

$$q_x = \lambda_g \left(\frac{\partial T_g}{\partial x} \right) \tag{5.12}$$

等离子喷涂中适用的气体输送特性可以在 Pateyron 等（1986）的数据库和 Boulos（1994）的书中查到，高温下即使是很微量的氢气加入到氩气中也会导致热导率的提高（图 5-4），这也是等离子喷涂中相对于采用纯氩气来说，采用氩气-氢气混合气体可以提高粉末颗粒熔化能力的主要原因。

（8）声速和超声速流 声速流和超声速流减小了动能耗散的速率 ε，这要在紊流微分方

㊀ 如果公式中考虑电弧的形成，并且在动量守恒和能量守恒中考虑施加于流体上的电磁力，就同样也需要气体的电导率（Baudry 等，2004）。

㊁ 固体表面尺寸要远大于气体分子平均自由程。

程中考虑到，尤其是在 k-ε 模型中，较合适的参考文献。见 Oberkampf 和 Talpallikar (1996)。

2. 数值模拟方法

采用解析法是不可能解出二维和三维的紊流的守恒方程的，在这种情况下只有数值的方法是适用的。可以向那些刚刚开始作数值计算的人推荐一本非常好的教科书，即 Patankar (1980) 写的关于离散化的流体和传热问题的书。通过生成二维或三维网格进行离散处理，网格在靠近喷枪处可设计得更细密，大多数研究者都使用如 CFD 之类的商业化的软件，经常使用的软件有：

- PHOENICS㊀，如 Eichert 等所使用的 (1998)；
- ESTET㊁，Dussoubs 等人使用的 (1997)；
- FLUENT㊂，Bolot 等人使用 (2004)；
- "Jet and Poudres"㊃，Dyshlovenko 等人使用 (2004，2006)。

表 5-1 列举了一些使用模拟计算的例子，典型的大气等离子弧喷涂的 Ar + H_2 温度场和速度场分布如图 5-5 所示：

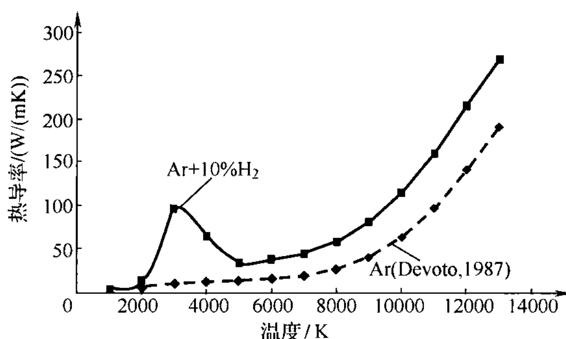


图 5-4 等离子体中热导率随温度的变化

◆—Ar (Devoto，1987) ■—Ar + 10% H_2 (体积分数) (Capitelli 等，1976)

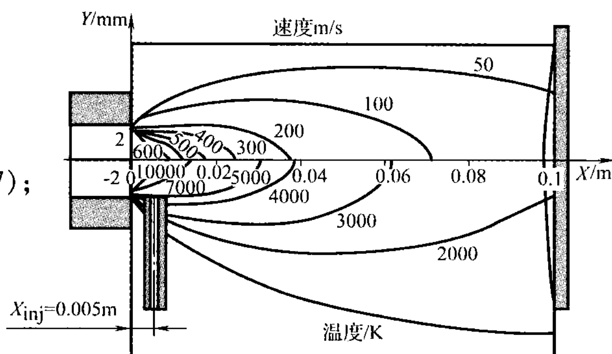


图 5-5 计算得到的 F4 喷枪等离子射流的速度和温度场 (计算细节见表 5-1)

表 5-1 不同喷涂方法射流和焰流的模拟实例

喷涂技术/喷枪	气体及流量/(L/min)	计算方法	计算软件	计算尺度	备注	参考文献
FS/Metco 6P	$C_2H_2 + O_2$ (22.9，32) 还有冷却气和氩气	$k-\varepsilon$ 模型	FLUENT	3-D	模拟真实喷涂过程	Bandyopadhyay 和 Nylén
APS/F-4	Ar + H_2 (45，15)	$k-\varepsilon$ 紊流模型	PHOENICS 和 FLUENT	2-D	两种模型比较	Bolot 等，1004
APS/F-4MB	Ar + H_2 (45，15)	守恒方程，考虑电磁力	ESTET	3-D	包括模拟电弧行为	Baudry 等，2004
APS/F-4	Ar + 37.5% N_2 (体积分数)	$k-\varepsilon$ 紊流模型	Jets et Poudres	2-D	模拟真实喷涂过程	Dyshlovenko 等，2004
爆炸喷涂	$C_3H_8 + O_2$	守恒方程	作者开发	1-D	模拟真实喷涂过程	Kadrov，1996

㊀ Phoenics 参考手册，英国伦敦 CHAM/TR200。

㊁ Mattei，J. D 和 Ouraou，M。法国 Chatou，78400 ED 报告 HE 44/93. 20，EDF - LNH。

㊂ 美国新罕布什尔州黎巴嫩市，Fluent 公司。

㊃ Jet and Poudre 可以从 http：//jets. poudres. free. fr 下载。

（续）

喷涂技术/喷枪	气体及流量/(L/min)	计算方法	计算软件	计算尺度	备注	参考文献
HVOF/Metco Diamond jet	$C_3H_6+O_2$，还有冷却空气和氩气	$k-\varepsilon$紊流模型	CFD-ACE	2-D	模拟真实喷涂过程	Oberkampf和Talpallikar，1996
VPS-F4-VB	Ar（40）	$k-\varepsilon$紊流模型	—	2-D	流体实验验证模型	Blais等，2004
CGSM	空气	理想气体均匀流	解析法	1-D	模拟真实喷涂过程	Dykhuizen和Smith，1998

3. 焰流和射流的实验测量

热喷涂焰流和射流的一些性质可以用实验测量，比如：温度分布、速度分布、化学成分（尤其是焰流和射流中氧的含量）。

实验数据有时候被用来验证模型计算的结果，但是，数值模拟最终关心的是与喷涂涂层密切相关的喷涂颗粒的速度和温度分布，因此，更多被用来验证的是粉末流的性质，而不是喷涂的焰流和射流。

（1）温度　温度可以通过按ASTM标准E341-96㊀热流计方法来估算，本书作者多年前用过这种方法（Pawlowski，1978），它非常简单便宜，但是只能给出一个温度的平均值。其温度分布可以通过热辐射区域（通常被称为中心区域）的辐射光谱以及低温区域（也被称为羽状卷流，Fauchais，等，1984）中的热电偶来获取。中心区域的温度可采用单色器测量辐射光谱（Kleimann等，1970）测量，每条辐射线具有不同的强度，强度值取决于焰流或射流的温度。如果知道两条线的强度比，以及它们的激发能和光谱跃迁概率，就有可能知道某一有限体积内焰流或射流的温度。为知道一个温度值，必须满足局部热力学平衡（LTE）的条件。由于喷涂焰流或射流是圆柱形，因此可以很合理地假定等温线也是圆柱形的。为了通过对中心区域2-D的光学观察得到径向温度分布，通常采用阿贝尔变换（Czernichowski，1985）。图5-6显示了一个典型等离子弧喷枪的这种测量的例子。

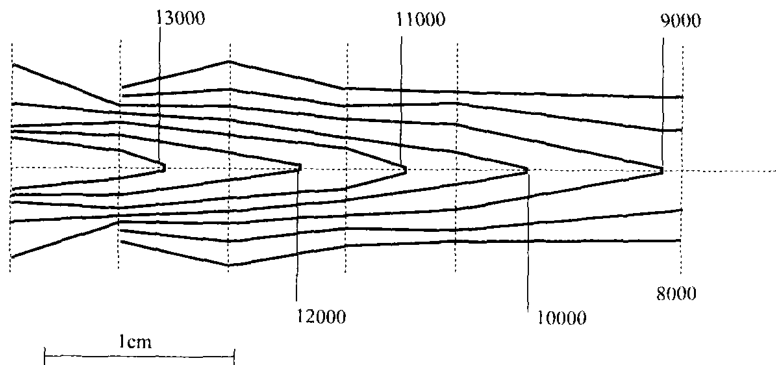


图5-6　F4喷枪工作时的等温线分布

注：F4喷枪工作在$Ar+H_2$（35L/min，11L/min），功率35.7kW等离子的等温线分布，温度场始于左边的粉末输入点，最高的等温线是13000K，每级1000K（Czernichowski，1985）

㊀ 根据能量平衡测量等离子弧热焓的标准方法，美国材料检验协会，Philadephia，PA，USA（1996.10.10）。

测量羽化区的温度用到的是一种测量高于6000K的标准测量方法，在这种情况下，等离子弧射流释放出强烈的原子线。在较低温度下（发生于所有的火焰喷涂过程中），人们必须分析释放出的分子，这是非常困难的。另外一个可用的方法是激光诱导荧光，如Fauchais（1984）描述的方法。如果LTE模型不能适用，就会有多个温度，这将产生其他问题，这种情况对应于比如真空等离子弧喷涂中的射流。必须通过各种不同的方法测量不同的温度（电子的、激发的、振动的、旋转的、平移的，等）。一个能进行真空等离子（VPS）射流的局部“滞止”焓的方法是使用一个小的、强烈冷却的皮托管。等离子体中局部的热焓可以通过测量探头水冷的热流得到（Blais等，2004）。羽流的温度同样也可以采用高温热电偶进行测量（Fiszdon和Lesinski，1975）。

（2）速度　常常采用测量颗粒速度的方法测量焰流和射流的速度（更多细节随后介绍）。这些方法有：

1）激光速度仪（LV）测量，包括激光多普勒测速仪（LDV）和激光双焦点测速仪器（L2F），使用细小（小于1μm）的轻颗粒（氧化铝、瓷土等）并假定这些颗粒与焰流或射流具有相同的速度。

2）条纹曝光技术，采用快速的照相机能逐帧分析焰流的波动，这种方法被Frind等（1983）用来测量VPS中焰流的速度。

3）谱分析，基于焰流或射流辐射线的多普勒偏移（Cambray，1977）。

目前，大多数研究者使用商业化的传感器，能实时地测量颗粒的速度、温度和大小。这些传感器将在介绍颗粒速度测量的章节处进行更全面地介绍。

采用可在喷枪不同轴向位置处取样的探头，可以测量焰流或射流的化学成分。气体试样的化学成分可以采用任何化学分析的方法进行分析，比如，质谱仪（Fiszdon等，1976）。图5-7显示了大气等离子弧喷涂中的气体成分。

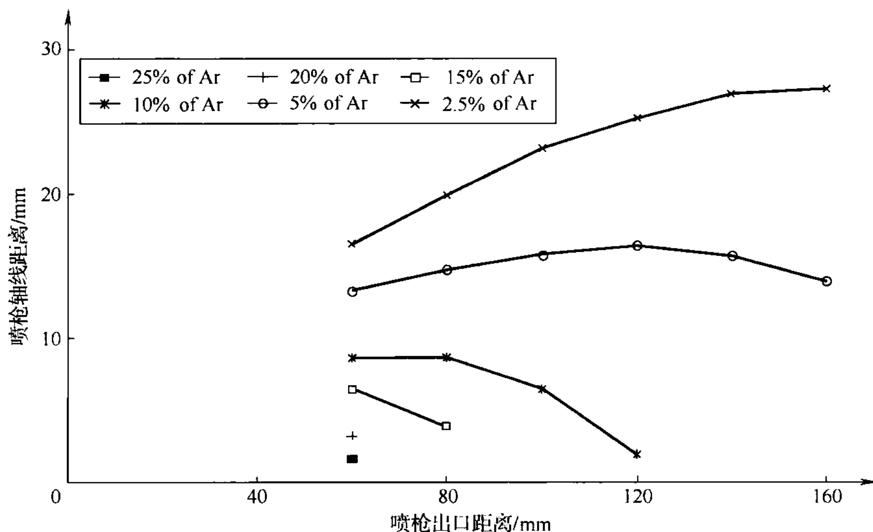


图5-7　大气等离子弧喷涂［使用Ar+30% H_2（体积分数），功率为48kW］时不同Ar含量的等值线

5.2 喷涂颗粒与射流、焰流的动量传输

焰流和射流具有很高的速度，并会传递给喷涂颗粒使其加速。喷涂颗粒到达基材表面后形成涂层，在大多数情况下，颗粒撞击基材的速度高一些时形成的涂层质量会更好。这是新的喷涂技术发展的主要原因，比如高速火焰喷涂系列，包括 HVOF、HVAF、Sonarc™，或冷喷涂。

5.2.1 理论描述

假定喷涂颗粒的移动没有被其他条件所干扰[⊖]，如同弹道模型或者拉格朗日方程（Cheng 等，2003）描述的那样，颗粒进入流动的流体中会受到下述作用力并得到加速：

- 拖拽力；
- 压力梯度产生的力；
- 由于质量增加产生的力（阿基米德力）；
- Basset 力（两相流中颗粒与流体存在相对加速度时所产生的一种非恒定气动力）；
- 外场力（重力场、电磁场，等）。

在大多数热喷涂遇到的实际情况，只考虑拖拽力的作用，颗粒位移的方程为：

$$\frac{1}{6}\rho_{\mathrm{p}}\pi d_{\mathrm{p}}^{3}=\frac{1}{8}C_{\mathrm{D}}\pi d_{\mathrm{p}}^{2}\rho_{\mathrm{g}}(v_{\mathrm{g}}-v_{\mathrm{p}})^{2} \tag{5.13}$$

拖拽系数取决于颗粒相对于焰流的速度（通过 Re 表达），如下式表示：

$$C_{\mathrm{D}}=\frac{24}{Re},Re<0.2 \tag{5.14}$$

$$C_{\mathrm{D}}=\frac{24}{Re}\left(1+\frac{3}{16}Re\right),0.2\leqslant Re<2 \tag{5.15}$$

$$C_{\mathrm{D}}=\frac{24}{Re}(1+0.11Re^{0.81}),2\leqslant Re<21 \tag{5.16}$$

$$C_{\mathrm{D}}=(1+0.189Re^{0.632}),21\leqslant Re<200 \tag{5.17}$$

式（5.14）描述了斯托克斯域的运动，式（5.15）则发生于奥辛流域。Beard 和 Pruppacher（1969）提出了式（5.16）和式（5.17），上述公式中的雷诺数是颗粒相对于射流或焰流的速度：

$$Re=\frac{\rho_{\mathrm{g}}d_{\mathrm{p}}(v_{\mathrm{g}}-v_{\mathrm{p}})}{\eta_{\mathrm{g}}} \tag{5.18}$$

图 5-8 显示了计算得到的 F4 喷枪喷涂羟基磷灰石粉末的速度。

从图中可看到两个典型的现象，在此需要强调：

- 对于大的颗粒，当它们到达最大速度后期基本保持稳定，与射流或焰流速度无关；
- 小颗粒的速度与焰流或射流的速度更相关。

⊖ 大量证据表明，弹道模型并不总是正确的，比如，小颗粒在等离子焰流中会凝结并团聚，将颗粒喷涂到水中可观察到“孪生”的颗粒（Dyshlovenko 等，2006）。但是，弹道模型对于理解热气体和颗粒之间发生的大多数现象仍然是有用的。

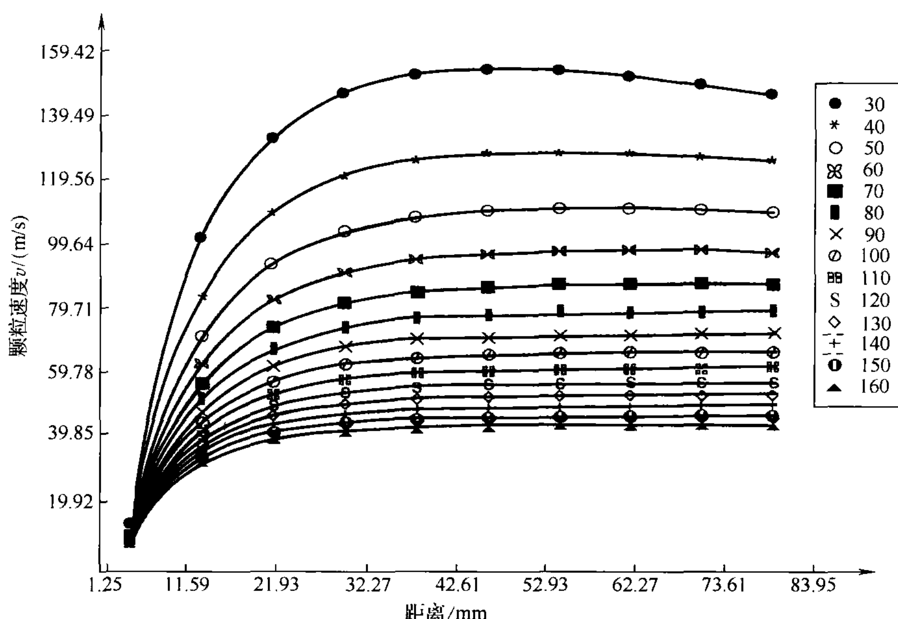


图5-8 计算得到的羟基磷灰石颗粒的速度随粉末送入点距离的变化，等离子射流的速度与温度场见图5-5所示（根据 Dyshlovenko 等，2004）

颗粒表面的温度比其环绕气体的温度要低得多，因此，环绕颗粒周围的边界层有很高的温度梯度，这势必影响气体的性质，因此必须在一定程度上考虑梯度的影响。一种解决方法是假定影响气体传输性质的温度是颗粒温度与气体温度的平均值。平均的热导率（以及粘度）可以通过式（5.19）给出（Joshi 和 Sivakumar，1991；Sobolev 等，1994）：

$$\langle \lambda_g \rangle = \frac{1}{T_g - T_p}\int_{T_p}^{T_g} \lambda_g \langle T \rangle \mathrm{d}T \tag{5.19}$$

Chyou 和 Pfender（1989）提出了另外一个方法，这种方法将拖拽系数加上一个修正系数，考虑了如下的影响因素：

- 边界层陡的温度梯度对气体粘度和密度的影响；
- 当颗粒大小与气体分子平均自由程相当时，考虑非连续介质的影响。

非连续介质的效果，通常也被称为克努曾效果，取决于克努曾数，后者的定义为

$$K_n = \frac{l_{mf}}{d_p} \tag{5.20}$$

稀薄气体的平均自由程与颗粒尺寸相当，例如，对于 Ar 在压力 $p = 5\text{kPa}$，温度 $T_g = 5000\text{K}$ 时，平均自由程的值对应于 $l_{mf} = 23\mu\text{m}$（Friend，等，1983）。如果 $K_n < 0.001$，克努曾效果可以被忽视。另外一方面，如果 $K_n > 10$，气体不能再被当做是连续介质，它们与固体的作用具有单个分子的特征，在 $0.001 < K_n < 10$ 的中间区域，有必要引入动量和热传输的修正系数（Joshi 等，1986）。气体与喷涂颗粒之间动量传输相关的另一个值得讨论的作用，是载荷作用，也被称为加载作用。这个效果可以被认为是气体动量的损失，等于进入气体中颗粒增加的动量。Polak 和 Surov（1969）给出了描述这种效果的基本公式，Fincke 等（1990）和 Vardelle 等（1992）通过实验证实，随着送粉速率的增加，颗粒速度会降低，如

图5-9所示，测量采用激光测速仪，距离F4喷枪出口12cm处，等离子弧喷枪工作为Ar + H_2 (32L/min，12L/min)，电功率$P = 38.4kW$。

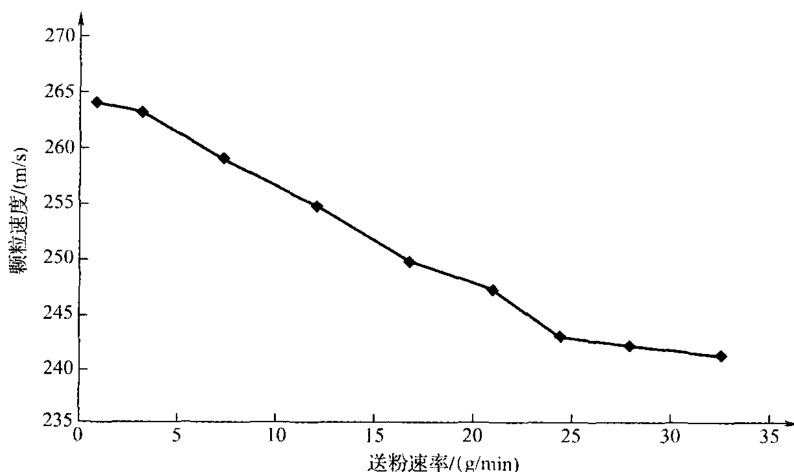


图5-9 氧化铝粉末颗粒（尺寸在 −45 +22.5μm之间）速度随送粉速率的变化（根据Vardell等，1992）

复印自 Vardelle *et al.*, 1992, *Proceedings of the 13th International Thermal Spray Conference*, C. C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 543-547，得到ASM Internatioanl的许可

粉末颗粒注入焰流的角度会影响颗粒在焰流或射流中的轨迹，一些喷涂技术中可以采用轴向送粉，这会使得喷涂颗粒更接近喷枪的轴线，即温度和速度最高的区域。许多等离子喷枪采用垂直（或接近于垂直）方向送粉，送粉角度可用来改变喷涂颗粒的飞行轨迹，在Vardelle等（2001）的文章里，入射角度对于颗粒在等离子弧射流中轨迹的影响进行了详尽的讨论。

在具有较低温度的焰流或者射流的热喷涂技术系列中，比如D-gun™，HVOF尤其是CGSM，必须考虑在撞击基材时动能转化为热能的过程。假定绝热条件下，这种转变可以由式（5.21）给出：

$$\frac{1}{2}m_p v_p^2 = m_p c_p \Delta T \quad (5.21)$$

图5-10显示了不同速度下WC-Co、Al_2O_3和TiO_2颗粒的温度，图中显示从400m/s开始，速度对温度影响的作用变得更为显著。这个速度可以采用如上所述的几种技术达到。当速度达到约900m/s时，估计温升可以到900K甚至1600K，这个速度采用D-Gun™是可达到的。

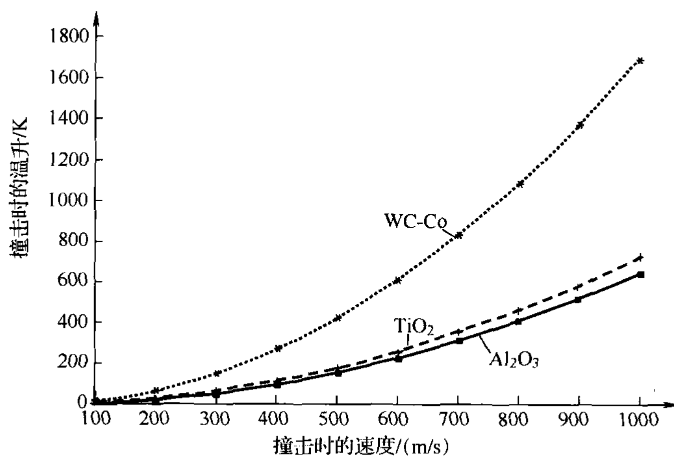


图5-10 颗粒在撞击时候的理论计算温度

■—Al_2O_3 +—TiO_2 *—WC-Co

比定压热容（c_p）分别是775.4J/kg·K，689.1J/kg·K和295.4J/(kg·K)。图中氧化物的数据源于Samsonov（1978），WC-Co的数据取自Joshi（1992）

5.2.2 喷涂颗粒速度的实验测量

实验测量的方法可以被粗分为以下几类：

- 机械方法，采用旋转的镜面或者旋转的基材；
- 激光方法，基于激光多普勒效应和双焦点激光的频率偏差；
- 光学方法，基于光电倍增器或者 CCD 数码相机所采集的光学信号，这种方法已经被商业化使用并大量用于喷涂车间。

1. 机械方法

这种方法是最古老和最简单的测量方法，包括通过旋转的镜子对粉末流进行拍照，用胶片（具有足够的敏感度）所记录下来的辐照颗粒飞行轨迹的倾斜度，产生于它们在焰流中和在镜面直线速度的重叠（Lemoine 和 Le Goff，1969；Lesinski，1975），因此，当知道镜面旋转的速度后，颗粒的速度可以通过测量斜度轻易地得到。如果飞行颗粒的亮度足够，能够在胶片上留下轨迹的话，这种方法是非常实用的。一个类似的原理被用于照相条痕法（图 5-11）。

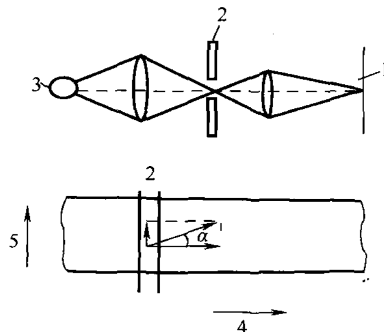


图 5-11 照相条痕法用于颗粒速度测量的原理（Frind 等，1983）
1—胶片 2—狭缝 3—颗粒 4—胶片移动方向 5—颗粒移动方向

采用高速移动的摄影机［直线移动速度 v_{fi} 为 175m/s（Frind 等，1983）］对明亮的颗粒流进行拍照。颗粒的速度可以由式（5.22）得出：

$$v_p = \frac{v_{fi}\tan\alpha}{\mathrm{Mag}} \tag{5.22}$$

这种方法的一个缺点是必须使用高敏感度的胶片，否则，微弱辐射的颗粒（颗粒很小或者加热不够）不可能在胶片上得到轨迹，一种改进的镜面旋转方法克服了这种缺点，是旋转基体的方法，最近 Lebedev 和 Akedo（2003）介绍了这种方法，其示意图如图 5-12 所示，其中使用的符号见式（5.23）（根据 Lebedev 和 Akedo，2003）。

两块板组成的圆盘在靠近喷枪的地方进行旋转，一块板上有一条狭缝使得喷涂颗粒进入并撞击到第二块板上及基材上。它们最大的速度可以从图 5-12 的几何关系按照式（5.23）计算得到：

$$v_p = \frac{v_s L}{d + \frac{\delta}{2} + L\sin\alpha} \tag{5.23}$$

圆盘采用旋转速度为 6000r/min 时候，基材旋转法所测量的颗粒速度可达到 650m/s，推荐这种方法用于超微尺度的粉末测量上。

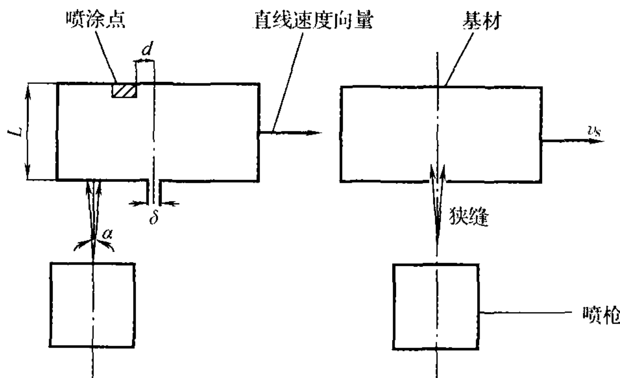


图 5-12 基体旋转法的示意图

复印得到 ASM International 的许可，源于 Lebedev and Akedo, 2003, *Thermal Spray2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1117-1120

2. 激光方法

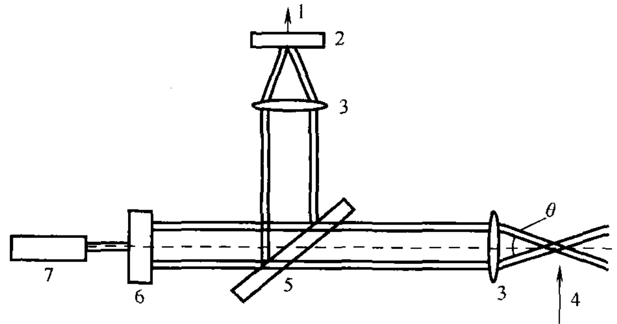
激光方法中典型的有激光多普勒测

速计等，其工作原理如图5-13所示。

一束波长为 λ 的激光束被分成两束，聚焦于测量范围内。在这个范围内产生了条纹。条纹间距 d_{fr} 定义为式（5.24）：

$$d_{fr}=\frac{\lambda}{2\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \tag{5.24}$$

$$\Delta f_D=\frac{v_p}{d_{fr}} \tag{5.25}$$



符号 θ 见式（5.24）（Wagner 等，1984）

图5-13 双光束激光多普勒测速计系统的原理

1—处理信号 2—光检测仪 3—透镜 4—颗粒运动方向 5—半透镜 6—分光计 7—激光

发表于 *Surf. Technol.*，22，N. Wagner，K. Gnädig，H. Kreye and H. Kronewetter，'Particle velocity in hypersonic flame spraying of WC-Co'，61-71，版权 Elsevier（1984）

如果激光亮度足够，可以在后向收到反射的光，如图5-13所示。置于光学传感器后的电子系统用于多普勒频率的测量，典型的用于LDV的激光波长为514nm，功率只有几瓦（Wagner 等，1984，Fincke 等，1990）。另外一个方法是激光双聚焦（L2F）系统，其中每束激光被分成两束（Smith 和 Dykhyizen，1987）。这些激光束重新聚焦于两个很小的测试域，当颗粒穿过"起始区"，一个电子时钟开始计时直到粉末穿过"中止区"，颗粒的速度就是已知两个区间的距离除以测量时间间隔。

3. 光学方法

这类方法基于两个光电倍增管采集到的信号的处理。这种方法原理与L2F相似，其示意图如图5-14所示，符号 d 用于式（5.26）（Bourque 等，2000）。

喷涂颗粒流中两个区域被聚焦于两根光纤中，后者被连接到两个光电倍增管。平均的光电信号对应于颗粒辐射的强度，通过连接到下方光纤的光电管中的信号比上方光纤的信号会有所延迟。对于光电管中的信号进行数学处理可以得到延迟时间 τ，可以用来确定颗粒的速度（Bourque 等，2000）。因此，这个平均值可通过式（5.26）给出：

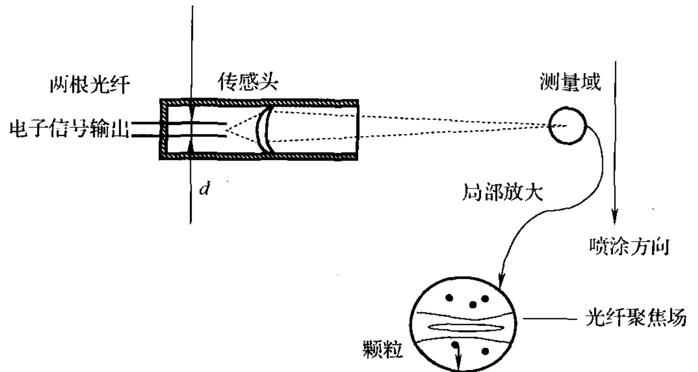


图5-14 颗粒速度测量传感器的原理

复印得到 ASM International 的许可，源于 Bourque et al.，2000，*Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*，C. C. Berndt（Ed.），ASM International，Materials Park，OH，USA，pp. 45-50。

$$\langle v_p\rangle=\frac{d\mathrm{Mag}}{\tau} \tag{5.26}$$

上述的传感器与双色测温仪结合的系统被称为DPV-2000™，目前可在市场上买到。

另外一个光学的方法采用CCD相机，聚焦于颗粒流中，对一束颗粒流经过很短时间的曝光后得到图像，曝光时间为5~10ms（Vuoristo 等，2001）。在这个时间段上，颗粒由于其速度的不同，将穿行0.5~1.5mm的距离，这对应于CCD检测器上的20~60个像素。通过

计算机程序可测量它们的长度并计算出速度，这种系统被嵌入到商业化的 SprayWatch™系统中，可用来测量速度范围为 10 ~ 1000m/s 的颗粒。

5.2.3 实验测量颗粒速度实例

现在的文献给出了很多关于颗粒速度测量的结果。在很多实验室和喷涂车间采用了如 DPV-2000™或者 SprayWatch™的商业化的检测工具。因此，在已经发表的研究论文和热喷涂会议的论文中能找到大量的测试数据。在本节中将展示一些大气等离子弧喷涂和低压下等离子弧喷涂，及高速火焰喷涂的代表性数值。

1. 大气等离子弧喷涂

图 5-15 显示了一些用激光多普勒测试仪测量的普通大气等离子弧喷涂陶瓷颗粒的速度。

所有测量的速度都在 120 ~ 350m/s 的范围内，因此，当喷涂距离为 100mm 时喷涂颗粒到达基材时在等离子射流中飞行了几百个毫秒（几分之一秒）的时间。在开始的飞行轨迹中，小颗粒加速非常快，但是当喷涂距离到达 80mm 时候，小颗粒和大颗粒的速度基本达到一致，当喷涂距离大于 120mm 时，小颗粒比大颗粒速度要慢。所测量速度的颗粒是颗粒流中那些相对而言较大的颗粒并且具有较高速度的颗粒，即使喷涂距离较大。

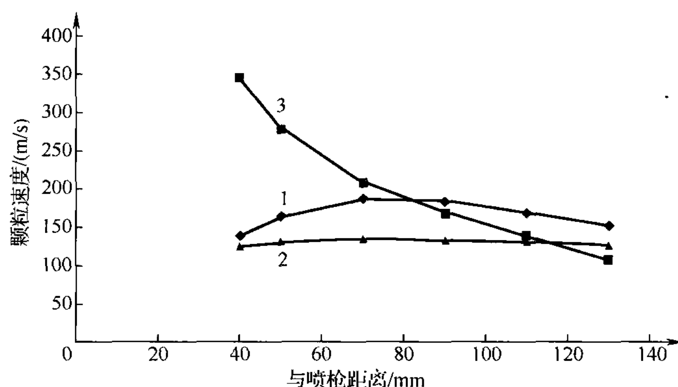


图 5-15 普通大气中等离子弧喷涂中心线处陶瓷颗粒的速度

1—氧化锆（ZrO_2）颗粒尺寸 10 ~ 40μm，喷涂功率 29kW，Ar 流量 75L/min，H_2 流量 15L/min（Vardelle 等，1986）

2—粗的氧化铝粉末，颗粒尺寸大约 46μm，电功率 24kW，N_2 流量 50L/min，H_2 流量 10L/min（Vardelle 等，1980）

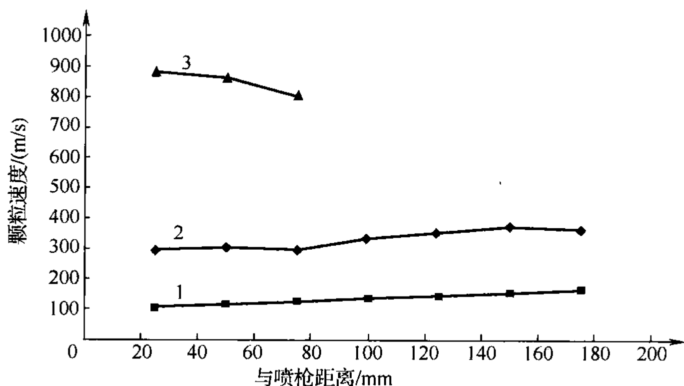
3—细氧化铝粉末，颗粒尺寸约为 3μm，喷涂电功率 29kW（McKelliger 等，1982）

2. 真空等离子弧喷涂

图 5-16 显示了采用激光双焦点测速仪（Steffens 等，1985）测量的真空等离子弧喷涂钨、高岭土和氧化铝颗粒的速度。测量结果显示，非常重的 23μm 的钨颗粒的速度不会达到 200m/s，这是由于作者没有很好地喷涂参数进行优化，由于低压下气体粘度会下降，因此这些颗粒的速度会低一些。而又轻又小的高岭土的速度与低压等离子射流的速度相似，即接近 1000m/s。此外还可看出，相似尺寸的氧化铝颗粒在低压下喷涂的速度约为普通大气环境下的 2 倍以上（见图 5-15）。

3. 高速火焰喷涂

图 5-17 显示了高速火焰喷涂细氧化铝粉末及常见的 WC-Co 粉末的速度（Barbezat,



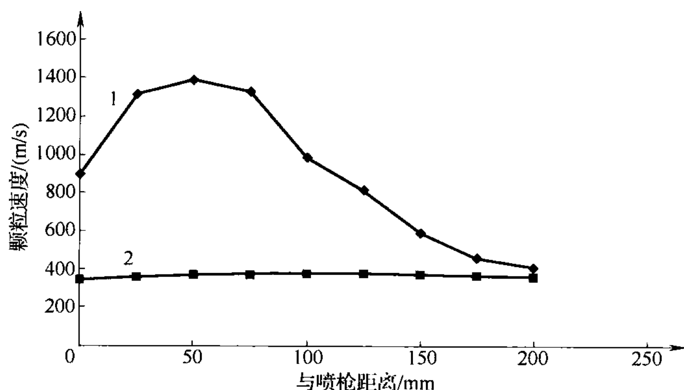
喷涂参数为电功率73kW，Ar流量137L/min，He流量41L/min，动压为5kPa

图5-16 采用L2F方法测量真空等离子弧喷涂中心线处粉末颗粒的速度

1—钨，颗粒尺寸约为23μm 2—大氧化铝颗粒，尺寸约为23μm

3—非常细的高岭土粉末，颗粒尺寸约为0.55μm

1989)。细氧化铝颗粒速度可达到1400m/s，与火焰速度非常接近。而高速火焰喷涂常见的钴包碳化钨颗粒的速度可达400m/s。这比通常大气等离子弧喷涂方法得到的速度要高很多。



喷涂参数为，氧气流量430L/min，燃气流量60L/min

图5-17 采用L2F方法测量的高速火焰喷涂中心线处的颗粒速度

1—细氧化铝颗粒，颗粒尺寸小于2μm 2—粗WC+12%Co（质量分数）颗粒，尺寸22~44μm

5.3 喷涂射流或焰流与喷涂颗粒的热交换

优化工艺参数的目地在于保证喷涂颗粒在撞击基材前已经很好地被熔化，这种情况可以得到致密的涂层。采用小颗粒喷涂能比较容易达到这一点，因为它比那些大些的颗粒导热更容易一些。由于大颗粒传热较差，要使它们熔化就要选择很强的喷涂参数，但那样则会使颗粒表面产生强烈的蒸发。汽化是喷涂过程不希望得到的，因为它降低了喷涂效率，同样也会降低涂层的内聚强度和与母材的结合强度。此外，颗粒产生的蒸气也会使颗粒降温并弱化传

热效果。最后，一些材料的蒸气对于操作人员的身体可能是有害的。另外一个难题源于半熔化状态的颗粒内部的温度梯度，这样的颗粒很容易造成喷涂涂层中的孔隙。

5.3.1 理论描述

随着颗粒的尺寸及颗粒相对于射流或焰流速度的变化，颗粒与喷涂射流或焰流之间传热的机制会发生变化，后者（指相对于焰流/射流速度）在颗粒飞行过程中是不断变化的。

（1）对流　对于刚刚进入焰流的颗粒来说对流传热占主要部分，这时候热气流的速度要高很多。同样，当颗粒飞行快结束的时候，如果气流的温度和速度都低于喷涂颗粒，这种机制也是主要的机制。

（2）传导　当颗粒与焰流或射流速度相对较低时，这种机制是主要的，这发生在颗粒飞行中段。

（3）辐射　包括射流或焰流对颗粒的辐射以及颗粒本身的辐射损失，它对于大颗粒更为明显。

对于焰流或射流来说，最能影响传热的性能是热导率。总的热导率可以分成不同种类组分的作用（Sayce，1976）

$$\lambda_{\text{total}} = \lambda_{\text{atoms}} + \lambda_{\text{electrons}} + \lambda_{\text{ambipolar}} \tag{5.27}$$

式中，$\lambda_{\text{ambipolar}}$是重新结合成分子的原子（如 H 或者 N）对传热的贡献，传导和对流传热机制通常可以用努塞尔数（Nu）来表示，对于圆形颗粒有如下公式

$$Nu = \frac{hd_{\text{p}}}{\langle \lambda_{\text{total}} \rangle} = 2 + 0.66Re^{0.5}Pr^{0.33} \tag{5.28}$$

式中$<\lambda>$可从式（5.19）推出。式（5.28）等号右边第一项（2）描述了传导传热机制，如果雷诺数很小，即颗粒的速度与气流速度接近，这种机制占主要的作用，这种情况发生于飞行的中段。否则，就要考虑公式中的第二项。在这项中，Re 通过式（5.18）定义，而普朗特数（Pr）的定义为

$$Pr = \frac{\eta_{\text{g}}(c_p)_{\text{g}}}{\lambda_{\text{g}}} \tag{5.29}$$

对于小颗粒和/或低压下喷涂的情况，需要考虑克努曾效应（Kundsen effect）。这种效应会降低传热效果。Chyou 和 Pfender（1989）计算过随着颗粒尺寸的减小所减少的传热效果（图 5-18）。

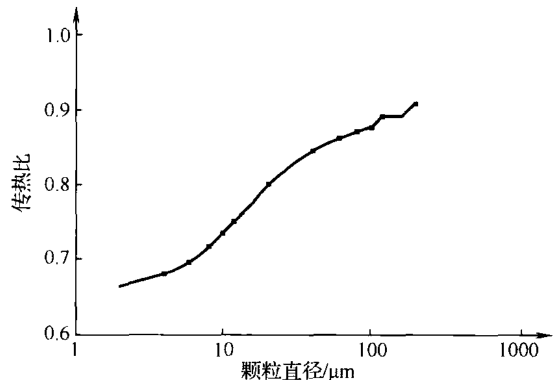


图 5-18　考虑或不考虑非连续效应的热传导比，Chyou 和 Pfender（1989）对大气压力下氩气等离子 T_{g} = 15000K 及颗粒温度（T_{p}）为 2500K 所进行的计算

载荷效应也会减小热气流对颗粒的传热效果，它是由于大量颗粒进入焰流中对焰流的冷却效果产生的（见图 5-19）。

在熔化颗粒飞行过程中，任何碰撞都有可能形成团聚或者孪生。Pawlowski（1980）用等离子弧将细小的氧化铝喷涂至水中曾观察到粉末的团聚，最近在大颗粒的羟基磷灰石粉末中也观察到这一现象（图 5-20）。

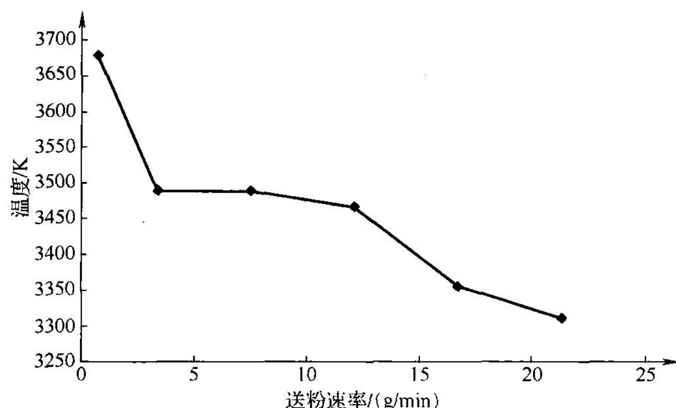


图5-19　采用双色测温仪测得的中心线处喷涂颗粒（尺寸 $-45\sim+22.5\mu m$）温度随送粉速率增加发生的变化，测量在F4喷枪距离出口12cm处，等离子喷涂采用 $Ar+H_2$（32L/min，12L/min），电功率34.8kW（根据Vardelle等，1992）

复印源于Vardelle *et al.*，1992，*Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*，C. C. Berndt（Ed.），ASM International，Materials Park，OH，USA，pp. 543-547

Dundas（1975）对等离子喷涂小颗粒的团聚现象进行了理论上的分析。

电弧喷涂的传热过程与其他喷涂技术有一些不同。液相颗粒是从丝末端形成的，在它们飞向基材的过程中，他们是一直被冷却的，冷却途径有雾化气体的对流和传导，以及颗粒表面向外的辐射（Busse和Sobbe，1989）。

按照颗粒内部温度分布的不同，颗粒在焰流或射流中的加热现象可以被分成两种情况：颗粒温度均匀分布的，颗粒温度分布有梯度。

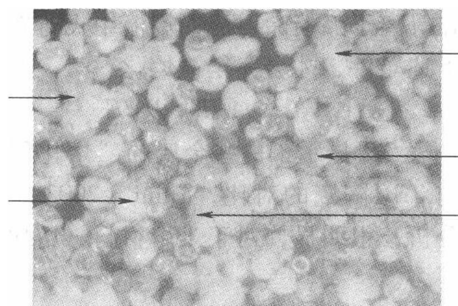


图5-20　粗颗粒的羟基磷灰石喷涂到水中的光学显微照片，箭头所指处为"孪生"颗粒（Dyshlovenko等，2006）

Dresvin（1972）认为可根据毕奥数（Bi）的不同对这两种现象进行区分：

$$Bi=\frac{bd_p}{2\lambda_p} \tag{5.30}$$

他提出对于 $Bi<0.01$ 的颗粒，颗粒内不会有温度梯度分布；而对于 $Bi\geqslant 0.01$ 的情况，颗粒内有温度梯度。因此，当喷涂导热性能良好的材料时（大的 λ_p）颗粒本身内部不会有温度梯度，比如，金属、合金、碳化物或者小颗粒（小的 d_p）。

1. 温度均匀分布的颗粒

Borgianni等（1969）提出公式（5.31）⊖，以描述在焰流或射流中温度稳定均一（T_p）的颗粒：

$$\pi d_p^2 h(T_g-T_p)+h_r(T_g)=\frac{1}{6}\pi\rho_p c_p d_p^3\frac{dT_p}{dt}+\pi d_p^2\varepsilon_p\sigma T_p^4 \tag{5.31}$$

⊖　上述公式假定颗粒没有发生化学反应。

式（5.31）中等号边描述的是由等离子通过对流、传导（第一项）和辐射（第二项）传递的能量，等号边描述的颗粒吸收的能量，它导致颗粒热焓的增加（首项）及辐射损失（第二项）。让我们假定下列简化条件：

- 能量传输机理是纯的传导方式，也就是说，$Nu=2$；
- 焰流或射流的平均热导率通过式（5.19）给出，积分下限等于300K，而不是实际的 T_p；
- 焰流或射流的平均粘度 η_g，通过一个与式（5.19）类似的公式给出；
- 所有颗粒的飞行轨迹长度等于 L；
- 焰流或射流具有恒定的速度，v_p；
- 颗粒在焰流或射流中的相对运动在斯托克斯域（Stokes regime）。

对式（5.31）积分得到式⊖(5.32)

$$AHF=\frac{L\left(\int_{300}^{T_g}\lambda_g dT\right)^2}{\langle\eta_g\rangle v_p}=\frac{H_m^2 d_p^2\langle\rho_p\rangle}{16}=DMF \tag{5.32}$$

式中，关于等离子射流或焰流的参数在公式左边，而颗粒相关的参数在公式的右边。左边项代表了所知的加热能力因子（AHF），右边则代表熔化程度因子（DMF）。式（5.32）描述了在等离子弧喷涂射流或焰流中飞行轨迹末端的熔化的颗粒，可以看出，给定直径的颗粒满足下述条件，才会完全被熔化：

$$AHF\geqslant DMF \tag{5.33}$$

表5-2显示了一些金属的“熔化程度因子”及其与 ZrB_2 陶瓷的对比，Tului（2003）对后者进行了分析，很明显，对于难熔材料，熔化程度因子要大得多。

表5-2 对于直径 $d_p=25\mu m$ 金属颗粒和陶瓷颗粒的熔化程度系数

材　料	$DMF/[10^5 J^2/(kg\cdot m)]$
Cu	1.52
Ta	3.33
W	4.53
ZrB_2	10.8

Pawlowski（1980）采用热量计分析过大气等离子弧喷涂的加热能力因子，最近，Tului等人（2002）对于不同压力下惰性气体等离子弧喷涂进行过研究。后者的结果见图5-21。

在对工艺参数进行优化时，简单通过对喷涂材料熔化程度因子与喷涂中使用喷枪的加热能力因子的对比，就可以大致判断式（5.33）在哪一种情况下要改善。当对颗粒进行计算时，尤其注意计算中要选取最大的颗粒尺寸。这样才能保证所有材料得以熔化，但同时，小一些的颗粒可能会过热，可能不希望出现的蒸发现象或颗粒尺寸减小的现象会发生。

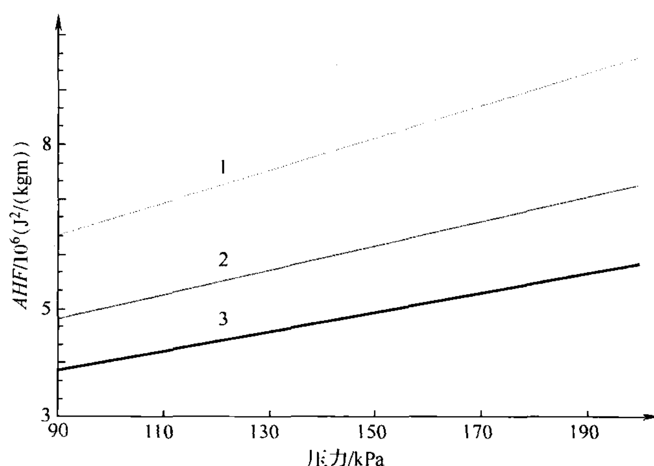


图5-21 喷涂功率54kW，气流速度和等离子气体成分不同时加热能力因子与室内压力的关系

1—Ar + H_2，34L/min，18L/min　2—Ar + H_2，40L/min，12L/min　3—Ar + H_2，46L/min，6L/min（Tului等，2002）

⊖ Engelke（1962）介绍了类似的公式。

2. 具有温度梯度的颗粒

具有温度梯度的颗粒在焰流或射流中的行为可以用热传导方程来描述。描述热传导的傅里叶方程是众所周知的，形式如下：

$$c_p(T)\rho(T)\frac{\partial T}{\partial t}=\mathrm{grad}(\lambda(T)\mathrm{grad}T)+q \tag{5.34}$$

由于初始颗粒是球形的或者是圆形的，但当它们开始在火焰或射流中熔化后会变成球形，因此式（5.34）可以写成球形坐标下的公式：

$$c_p(T)\rho(T)\frac{\partial T}{\partial t}=(\frac{1}{r^2})r^2\frac{\partial}{\partial r}(\lambda(T)r^2\frac{\partial T}{\partial r}) \tag{5.35}$$

初始条件是

$$T(r,0)=300\mathrm{K} \tag{5.36}$$

对称的坐标满足另外一个公式：

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial r}=0 \tag{5.37}$$

通过下列假设可以给出边界条件：

- 颗粒材料不发生升华，有熔点和沸点；
- 只有当材料表面的温度超过沸点时，才会考虑颗粒的蒸发现象；
- 在颗粒飞行过程中，可能发生不同的情况，如图5-22所示，相对应的物理现象如图5-23所示。

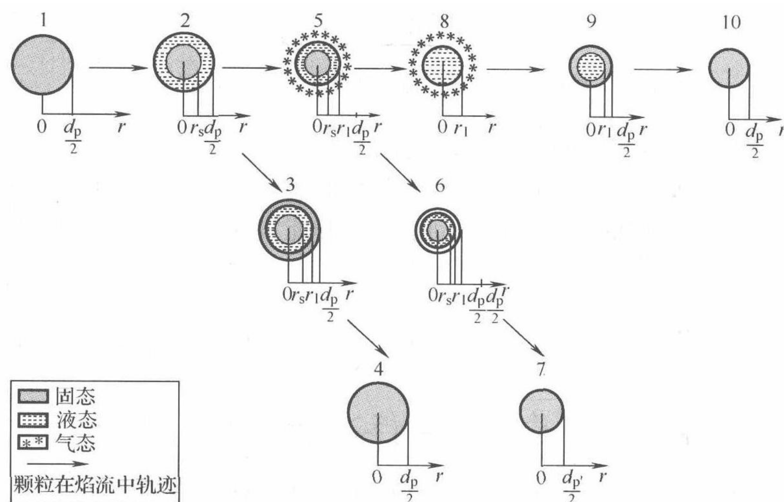


图5-22　颗粒在等离子射流或者焰流中飞行时可能的物相组成

对于第1种情况和第4种情况（$r=d_p/2$），以及第7种情况和第9种情况（$r=d_p/2$，其中 d_p是蒸发后颗粒的直径），边界条件是：

$$\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial r}=h(T_g-T_p) \tag{5.38}$$

在第1种情况下，颗粒被加热直至表面温度达到熔点。在第2种情况，液态的壳逐渐增厚，在第3种情况，颗粒开始冷却，液态壳也开始凝固。随后，颗粒在第4种情况完全凝

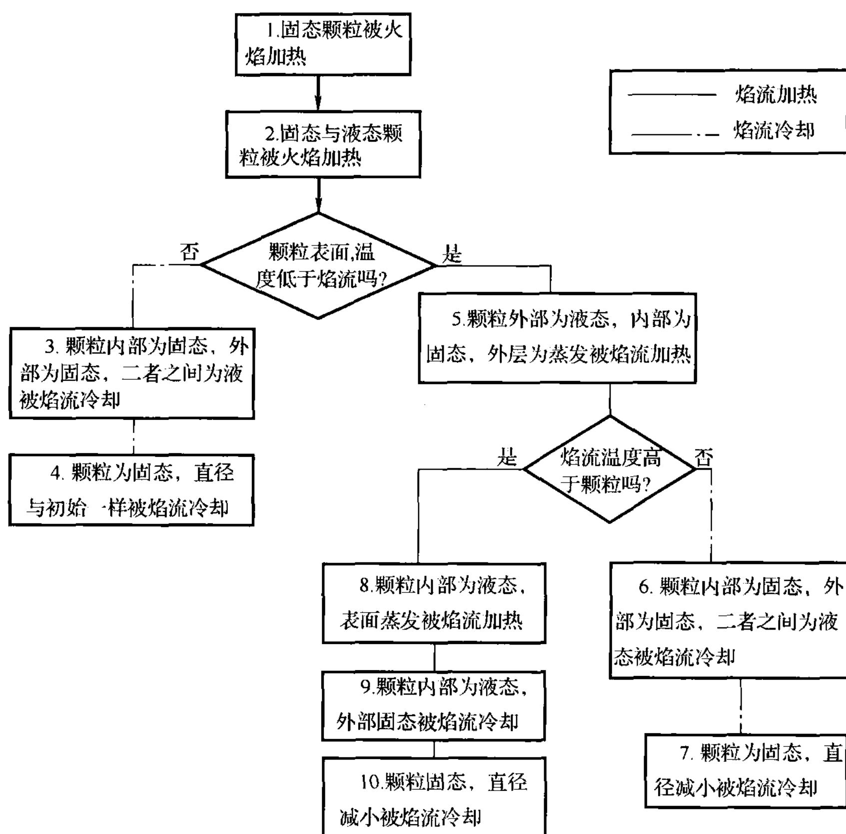


图 5-23 颗粒在焰流或射流中可能发生的物理现象简图

固，在 1～4 种情况所描述的颗粒加热冷却过程中，颗粒的尺寸没有变化。另外一方面，第 5 种情况下颗粒开始蒸发，Knight（1979）用于表面快速蒸发的模型可以用来分析颗粒的蒸发。这个模型基于表面薄层的质量守恒、动能守恒和能量守恒。Knight 的结果表明，在这层材料中，下列公式可以描述蒸气的温度和压力：

$$\begin{cases}\dfrac{p}{p_s}=\sqrt{\dfrac{T}{T_s}}\left[(\beta^2+0.5)\exp(\beta^2)erfc(\beta)-\dfrac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right]+\dfrac{1}{2}(1-\sqrt{\pi}\beta\exp(\beta^2)efrc(\beta))\\[2ex]\dfrac{T}{T_s}=\left\{\sqrt{1+\pi\left[\left(\dfrac{x-1}{x+1}\right)\left(\dfrac{\beta}{2}\right)\right]^2}-\sqrt{\pi}\left[\left(\dfrac{x-1}{x+1}\right)\left(\dfrac{\beta}{2}\right)\right]\right\}^2\end{cases} \tag{5.39}$$

饱和蒸气压 p_s，也可以通过试验测量，也可以通过克劳修斯-克拉伯龙方程计算得到（Gusarov 和 Smurov，2001）。β 系数的数值可以通过下式得出：

$$M=v_g/\sqrt{\chi RT}=\beta\sqrt{2/\chi} \tag{5.40}$$

只有在克努曾层以外的流体是亚声速的（即 $M\leqslant1$），式（5.39）才是有效的。对于球形颗粒，由于蒸发会使颗粒半径减小，因此：

$$\begin{cases}\dfrac{dr_p}{dt}=\sqrt{\dfrac{2R}{T_s}}\left(\dfrac{\beta p_s\mu}{\rho_p k}\right),M<1\\[2ex]\dfrac{dr_p}{dt}=\sqrt{\dfrac{R\chi}{T_s}}\left(\dfrac{p_s\mu}{\rho_p k}\right),M=1\end{cases} \tag{5.41}$$

T_s和β的值通过求解式（5.39）得出，在第7种情况和第10种情况下，颗粒表面蒸发后冷却下来，外部的直径$d'_p < d_p$。第2种情况，表面处（$r = d_p/2$）边界条件按照式（5.38）得出，在界面$r = r_s$处，则具有如下形式：

$$\left(\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=r_s(-)} = \left(\lambda_1(T)\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=r_s(+)} + H_m\rho_1\frac{dr_s}{dt} \tag{5.42}$$

在边界处，温度$T(r_{s(-)}, t)$和$T(r_{s(+)}, t)$等于T_m。对于第3和第6种情况，边界条件是：

- 在表面处，$r = d_p/2$（第3种情况），或者$r = d'_p/2$（第6种情况），边界条件由式（5.38）给出；
- 在界面处，$r = r_l$和$r = r_s$，边界条件按照式（5.42）给出。

对于第5种情况，界面处（$r = r_s$）的边界条件由式（5.42）给出，在表面$r = r_l$处，具有如下形式：

$$\lambda_1(T)\frac{\partial T}{\partial r} = h(T_g - T_e) + H_{ev}\rho_1\frac{dr_l}{dT} \tag{5.43}$$

第8种情况，边界$r = r_l$处，通过式（5.43）描述。最后，对于第9种情况，在表面$r = d'_p/2$处的情况通过式（5.38）描述，而在$r = r_l$界面处，式（5.42）是有效的。对于熔化前有相变的材料来说，边界条件要更为复杂一些。所有这些相变过程必须在温度分布中考虑到，图5-24就是这样的一个例子。

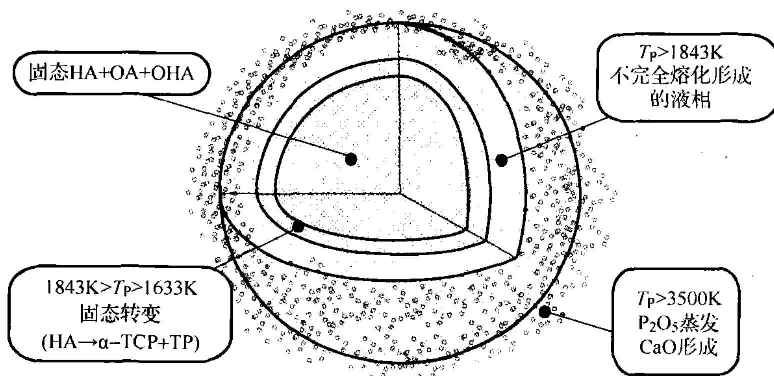


图5-24　等离子射流中飞行的羟基磷灰石颗粒内部的温度场及颗粒加热过程中可能的晶型转变（Dyshlovenko等，2006），出现的结晶相有：$Ca_{10}(PO_4)_2(OH)$（HA），它在高温下逐渐脱水形成$Ca_{10}(PO_4)_2(OH)_{2-2x}O_xv_x$（v指空位）（OHAP），后者在1373K以上转变成$Ca_{10}(PO_4)_6O$（OAP），$\alpha-Ca_3(PO4)_2$（α-TCP），$Ca_4P_2O_9$（TP）

材料界面发生物相转变的边界条件与式（5.42）给出的相似，但是要考虑相变的温度与热焓，而不是考虑熔化。

为求解傅里叶方程，有必要知道颗粒材料的热物性能。考虑到颗粒本身的孔隙，需要对物理量进行修正，按照下述公式：

$$\rho_{porous} = \rho_{dense}(1 - P) \tag{5.44}$$

$$\lambda_{porous} = \frac{\lambda_{dense}(1 - P)}{1 + 0.5P} \tag{5.45}$$

式（5.45）即所知的麦克斯韦尔方程，是一种形式，Hurevich 等（2002）则给出了另外一种形式的方程。疏松材料的热物性数值与致密材料有较大的差别，如同图 5-25 给出的含 12% 孔隙的羟基磷灰石粉末颗粒的例子。

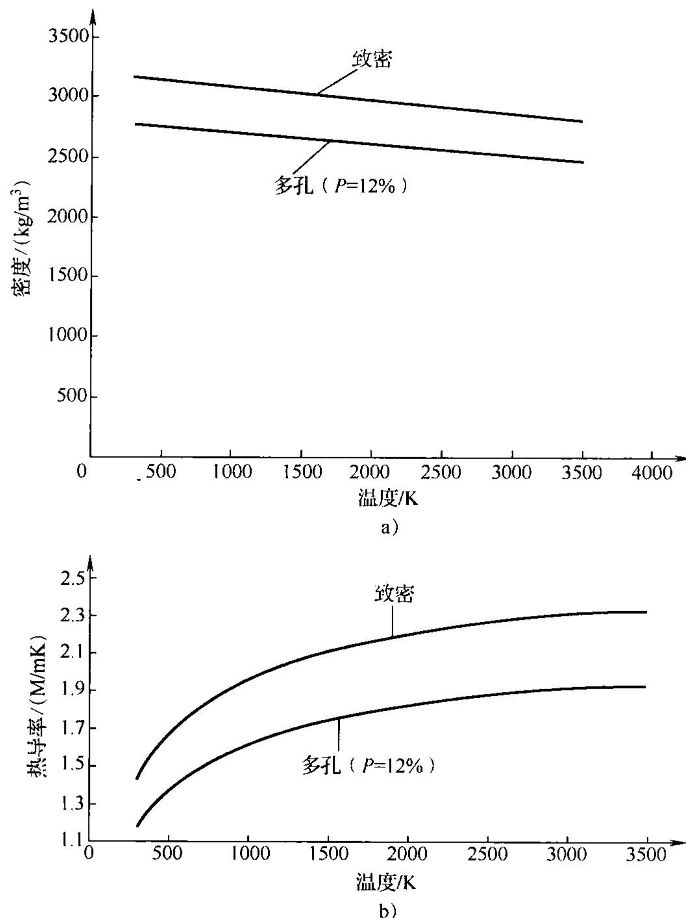


图 5-25 羟基磷灰石的密度和热导率随温度变化的关系（Dyshlovenko 等，2006）

a）密度 b）热导率

对疏松多孔的颗粒加热初期，会出现前驱体的烧结（如第 1 章 1.1.3 节介绍的喷雾干燥粉末）。固态前驱体烧结需要较长的时间（几百秒或者更多），但是液态材料的烧结几乎是瞬间完成的（Hurevich 等，2002）。由于颗粒通常在射流或焰流中停留的时间少于几个毫秒，因此，在颗粒飞行过程中会发生没有固态的相变。颗粒表面熔化，孔隙逐渐聚集并从液态材料表面消失（图 5-26）。

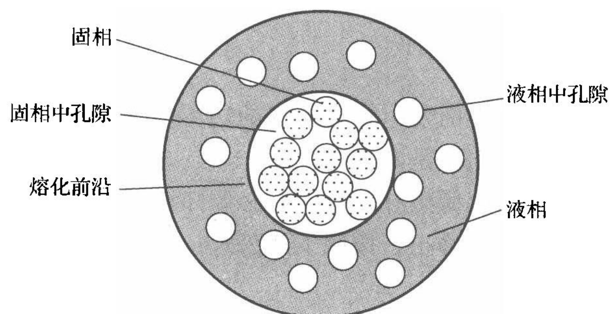


图 5-26 疏松多孔粉末颗粒熔化的示意图

图 5-27 给出了多孔颗粒在等离子射流中飞行的分布，可看出，对于多孔材料来说，温度梯度明显要陡一些。

在真实的喷涂情况下，粉末颗粒并

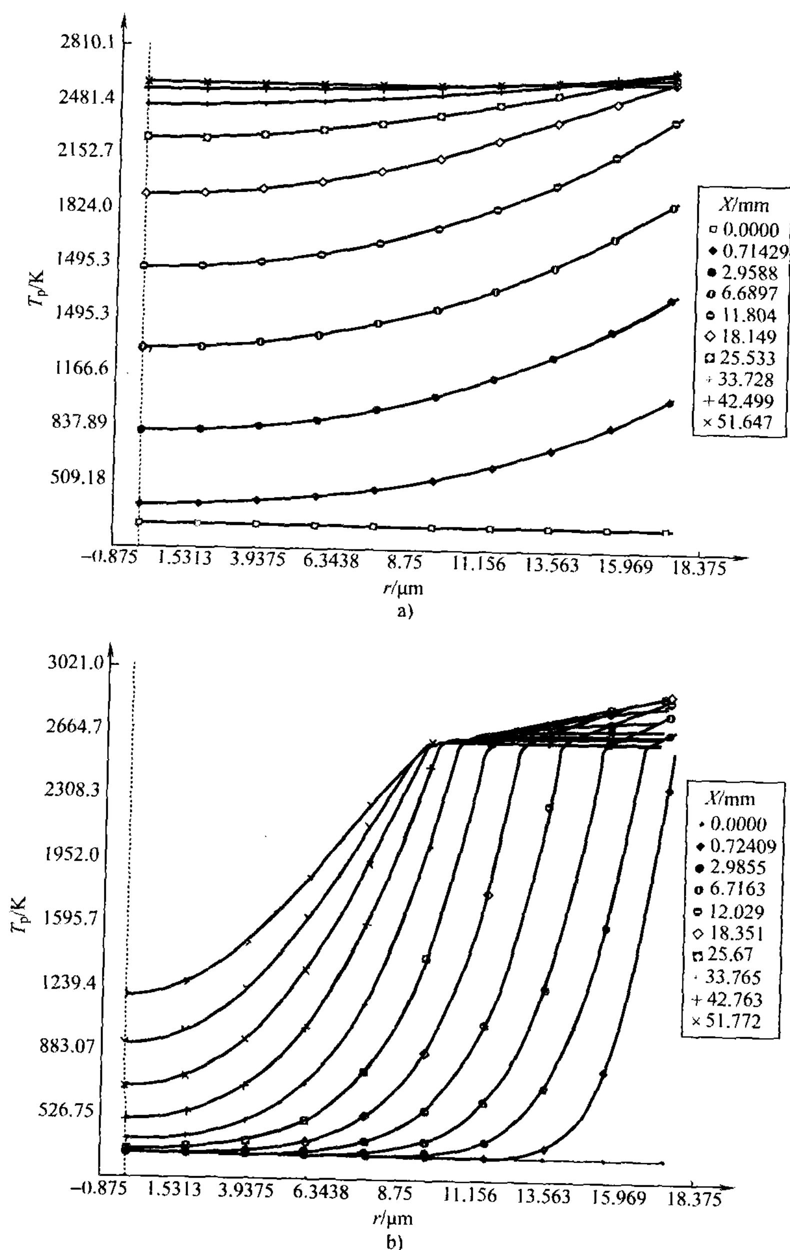


图5-27 模拟的等离子喷涂直径35μm的Cr_2O_3颗粒在距离（X）出粉口不同位置处的温度分布，喷涂电功率29kW，使用Ar + H_2（75L/min，15L/min）（Hurevich等，2002）

a）孔隙率，P=0%　b）孔隙率，P=20%

不是“单一尺寸”的，撞击到基材的颗粒可以是图5-22所示的任何一种状态。通常，喷涂参数的优化是基于喷涂粉末中最大的颗粒，因此，小的颗粒将会过热，可能发生强烈的蒸发。

模拟颗粒在焰流或射流中的温度通常还要计算着它们的飞行轨迹，通常可以用数值模型模拟出焰流或射流的温度和速度在整个“面”上的分布。表5-3给出了一些代表

性的研究。

大多数最近的研究都模拟喷涂工艺的所有因素，从模拟射流或焰流开始，然后到模拟颗粒与气体的动能和热能相互作用。尽管研究中通常都考虑了克努曾效应，但是对载荷效应并未考虑。最后，大量研究都采用颗粒温度和/或速度检测对模型进行了验证。极少数研究，如 Dyshlovenko 等（2006）对大气等离子喷涂的模型，和 Stadelmaier（2001）的模型（如 Finke 等，2001 的讨论）考虑了整个喷涂过程，包括涂层的生长，并分析涂层微观结构对模型进行了验证。

表 5-3 模拟不同喷涂工艺下“颗粒”温度与速度的实例

工艺	粉末材料	射流或焰流模拟	考虑的效应			实验验证	备注	文献
			克努曾效应	载荷效应	蒸发			
APS	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	是	否	否	是	是	通过涂层微观结构验证	Dyshlovenko 等，2006
APS	ZrO_2	是	否	否	否	是	采用 DPV-2000 测量验证	Remesh 等，2003
爆炸喷涂	WC-Co	是	否	否	否	否	一维解析计算	Kadyrov，1996
爆炸喷涂	Al_2O_3	是	否	否	否	否	—	Ramadan 和 Butler，2004
HVOF	Al_2O_3，Ni WC-12%Co（质量分数）	是	是	否	否	否	—	Sobolev 等，1994
VPS	Inconel，WC	是	否	否	否	部分制造商的数据	一维模型	Tawfik 和 Zimerman，1997
VPS	NiCrAlY	是	是	否	—	是	通过涂层结构分析验证	Zagorski 和 Stadelmeier，2001

5.3.2 颗粒温度测量的方法

为了得到飞行过程中颗粒的温度，需要采用光学方法测量，可以使用下列两种方法：

- 单色测温计，Kruszewska 和 Lesinski（1977）使用过并对此方法进行了介绍；
- 双色测温计，Hantsche（1973）使用过并进行了介绍。

（1）单色测温计 这套系统具有一个标定过的光电放大器，可用于观察一束喷涂颗粒流。标定系统包括钨极灯泡、小孔和截波器，钨灯辐射光的强度变化对应着一定的温度，截波器和小孔模拟着具有一定直径并以一定速度移动的颗粒。这种方法使得作者找到了随着颗粒注入速度的变化，颗粒的温度分布。

（2）双色测温计 这套系统的示意图如图 5-28 所示。这套系统将焰流中一个小的区域内（如 Vardelle 等，1989 的研究中为 1.5mm×20.2mm×0.12mm）的光学信号被集中于两个单色仪入口处，然后通过光电放电转变成电信号。

最后，对这些电信号进行处理就可以根据可靠的辐射理论得到温度。辐射度量基于黑体

理论，即黑体在某一个温度（T）的辐射量是功率密度的函数，波长 λ 可以通过维恩（Wien）公式表达：

$$I(\lambda,T)=2\pi hc^2\lambda^{-5}\exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \tag{5.46}$$

灰体，即其发射系数与波长无关的物体，辐射量是黑体的 ε 倍（$0<\varepsilon\leqslant1$）。一般情况下，可以假设发光的颗粒是灰体，辐射量采用两个波长（λ_1 与 λ_2）单色仪测量（Cetegen 和 Yu，1999），因此，温度可以根据下述公式计算得出：

$$T=\frac{A\left(\frac{1}{\lambda_2}-\frac{1}{\lambda_1}\right)}{\ln\left[\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^5\frac{I(\lambda_1,T)}{I(\lambda_2,T)}\right]} \tag{5.47}$$

式中，常数 A 可以从式（5.46）得出。当测量在活性气体中的颗粒温度，很重要的是要避免强的辐射谱线，这样会干扰颗粒的辐射。测量装置必须用钨极灯标定。商业化的装置，DPV-2000™和 SprayWatch™，采用的都是双色测温计。采用这种原理的测温精度估计约在5% ~20%（Vardelle 等，1989；Fincke 等，1990）。

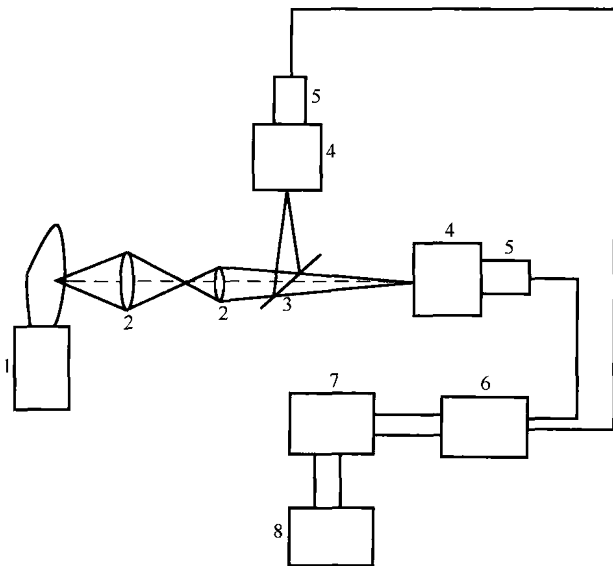


图 5-28 双色测温技术示意图（根据 Vardelle 等，1989）
1—喷枪 2—透镜 3—半透明镜 4—单色仪 5—光电放大器 6—信号处理 7—A/D 转换器 8—计算机

目前，有大量的关于喷涂颗粒温度的数据，涵盖几乎所有的喷涂技术。这些数据有助于进行工艺优化。比如，图 5-29 给出了等离子弧喷涂 Ni 颗粒，采用功率 29.4kW，同样等离子气体成分和流量（$Ar+H_2$，45L/min，12L/min）在普通大气氛围下和氩气气氛下的温度。

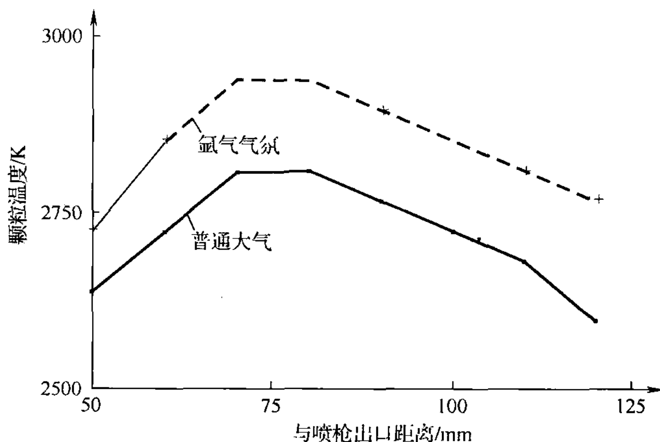


图 5-29 在普通大气中和氩气气氛下等离子镍（Ni）颗粒在喷涂中心线处的平均温度

图 5-29 的结果显示，在任一距离处，惰性气体下等离子弧喷涂颗粒的温度要高于普通大气等离子弧喷涂，根据作者的解释，其原因在于等离子弧喷涂在氩气气氛下具有更长并且更大的等温线。

5.4 喷涂颗粒飞行中的化学成分变化

化学成分的变化主要取决于喷涂时工作气体的焰流和射流的性质，包括高的温度和化学

活性。

高温会使得进入气流中的颗粒发生熔化或者蒸发。蒸发过程中由于选择性气化现象使得颗粒成分发生改变。在大气等离子弧喷涂 $YBa_2Cu_4O_x$材料时观察到这种效应，涂层中的成分为 $YBa_2Cu_3O_{5.6}$（Pawlowski 等，1990）。喷涂过程中，CuO 的蒸发要比 BaO 和 Y_2O_3剧烈得多，因此，作者采用了过量的 CuO 以获得同样成分的喷涂涂层，对于洁净的表面，分子的蒸发强度｛$dN/[dt(S)]$｝可以通过赫兹-克努曾（Hertz-Knudsen）公式表达：

$$\frac{dN}{dt(S)} = (2\pi\mu kT)^{-0.5}(p^* - p) \tag{5.48}$$

式中，p^* 为蒸气压，是元素或化合物的性质，主要取决于择优蒸发的起始温度。另外两个喷涂中观察到的现象是脱碳和还原㊀。它们可能至少与喷涂使用气体热焓有关。

脱碳反应，Lovelock（1998）曾对此进行过深入地综述，这一现象发生在碳化物的喷涂中，比如 WC（通常是与 Co 合金化或者团聚）。许多研究结果显示，等离子喷涂 WC-Co 时，相对于原始粉末，涂层中 WC 脱碳（高达50%～66%）后形成 W_2C 相。还原反应在许多复相陶瓷中出现，比如上述的 YBCO，同样还在 ZrO_2（Ingo 等，1990）、Cr_2O_3（Pawlowski，1996）或 TiO_2（图 5-30）涂层中观察到这一现象。

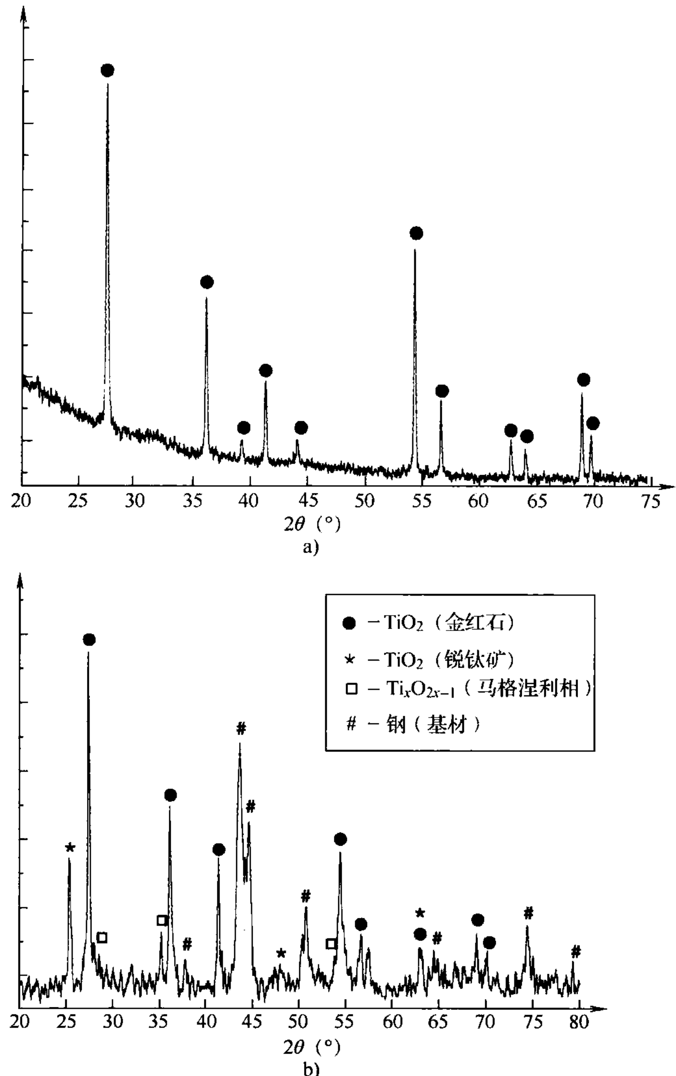


图 5-30 Fe 的衍射谱产生于 X 射线衍射穿过薄的氧化物膜（Tomaszek 等，2006）
a）初始金红石细粉 b）采用液料喷涂在敞开气氛下制备的 10μm 的膜的 X 衍射谱

喷涂中关于脱碳和还原反应的机理还未得到深入研究，它可以通过碳原子或者氧原子在熔化液相中的扩散进行简单地解释。扩散可能由于原子浓度驱动，在熔化颗粒中心处的原子浓度比表面处要高。

喷涂工艺中射流或焰流的化学活性源于工作气体。事实上，氮气或者碳氢化合物都是有一定的化学活性的。但通常情况下，它们与喷涂材料的亲和力要远小于氧气。氧

㊀ 还原反应同样也可以是由于还原性气体的作用，如氢气。

气（源于空气）通过焰流或射流与开放大气的紊流渗透至射流或焰流中，这种混合是很明显的，如同对大气等离子喷涂的测量结果（见图5-7）。事实上，根据Fiszdon等人（1976）的研究，Ar作为工作气体的含量在从喷枪出口34mm时就下降至50%（体积分数）。氧化现象涉及到金属和合金颗粒，是与时间相关的过程，氧化动力学，即初始质量的变化量Δm与时间t的关系，可以是两种基本的类型（Perrin和Scharff，1999）：

- 线性，Δm-t，形成非连续氧化膜的碱性金属的特征；
- 抛物线型，Δm-$t^{0.5}$，Fe、Ni、Cu等形成连续氧化膜金属的特征。

根据喷涂颗粒的速度和喷涂距离，可以估计颗粒在焰流或射流中停留时间是非常短暂的，范围从大约在几分之一毫秒至略高于1毫秒。此外，在颗粒周围高速气流的剪切力作用下，熔化颗粒内液相会发生移动（图5-31）。

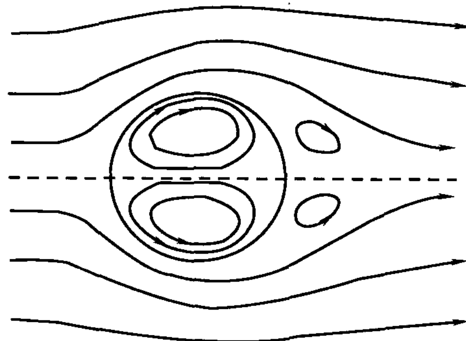


图5-31 由于颗粒四周高速气流剪切力作用，液态颗粒内部可能的液体流动（Neiser等，1998）

复印源于J. Therm. Spray. Technol. 7（4），1998，537-545，‘Oxidation in wire HVOF-sprayed steel’，R. A. Neiser，M. F. Smith and R. C. Dykhuizen，Figure 11，复印得到了Springer科学与商业媒体的许可

也正是因为这样一种液体的对流运动才使得颗粒相对的氧化速率较高，因为液体的流动经常性地带走表层氧化物使新的液相重新出现在颗粒表面。新的液相又会重新被氧化（Neiser等，1998）。不同研究者对关于氧化的研究，都强调本质上是很难区分颗粒在飞行过程中的氧化及颗粒撞击到基材后再次氧化。颗粒飞行过程中的氧化具有如下特点：

- 形成亚稳态的氧化物，Syed等（2003）在等离子弧喷涂不锈钢颗粒时观察到这一现象；
- 在涂层中形成了亚微米圆形氧化物和金属夹杂（证实了液相状态下形成的氧化物），Neiser等（1998）在超声速火焰喷涂低碳钢丝材时观察到这一现象。

参考文献

[1] Bandyopadhyay, R. and Nylén, P. (2003). A computational fluid dynamic analysis of gas and particle flow in flame spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, **12** 492–503.

[2] Barbezat, G. (1989). Hochgeschwindigkeit-Flammspritzen von Schutzschichten, *Metalloberfläche*, **43**, 459–466.

[3] Baudry, C., Vardelle, A., Mariaux, G., Delalondre, C. and Meillot, E. (2004). Three-dimensional and time-dependent model of the dynamic behavior of the arc in plasma spray torch, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[4] Beard, K.V. and Pruppacher, H.R. (1969). A determination of terminal velocity and drag of small water drops by means of a wind tunnel, *J. Atm. Sci.*, **26**, 1006–1072.

[5] Bisson, J.F., Gauthier, B. and Moreau, C. (2003). Effect of plasma fluctuations on in-flight particle parameters, *J. Therm. Spray Technol.*, **12**, 38–43.

[6] Blais, A., Jodoin, B., Dorier, J.-L., Gindrat, M., Hollenstein, Ch. and Barbezat, G. (2004). Supersonic plasma jet modelling at low pressure using recent advances of the enthalpy probe measurement technique, in *Proceedings of the International Thermal Spray*

Conference '04, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Veralg, Düsseldorf, Germany.
[7] Bolot, R., Imbert, M. and Coddet, C. (1997). Mathematical modeling of free plasma jet discharging into air and comparison with probe measurements, in *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 549–555.
[8] Bolot, R., Li, J. and Coddet, C. (2004). Modelling of thermal plasma jets: a comparison between PHOENICS and FLUENT, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.
[9] Borgianni, C., Capitelle; M., Cramarosa, F., Triolo, L. and Molinari, E. (1969). The behavior of metal particles injected into an argon induction plasma, *Comb. Flame*, **13**, 181–194.
[10] Boulos, M., Fauchais, P. and Pfender, E. (1994). *Thermal Plasmas: Fundamental and Applications*, Plenum Press, New York, NY, USA.
[11] Bourque, G., Lamontagne, M. and Moreau, C. (2000). A new sensor for on-line monitoring the temperature and velocity of themal spray particles, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 45–50.
[12] Busse, K.-H. and Stobbe, H. (1989). Spray particle behaviour during atmospheric arc spraying, in *Proceedings of the 12th International Thermal, Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 35.
[13] Cambray, P. (1977). Mesure de vitesse dans les jets de plasma, *Rev. Phys. Appl.*, 12, 1039–1042.
[14] Capitelli, M., Fiocelli, E. and Molinari, E. (1972). Equilibrium compositions and thermodynamic properties of mixed plasma, Report, University of Bari, Italy (available upon request).
[15] Capitelli, M., Gorse, C. and Fauchais, P. (1976). Transport coefficients of Ar–H_2 high temperature mixtures, *J. Chim. Phys.*, 73, 755–759.
[16] Cetegen, B.M. and Yu, W. (1999). *In situ* particle temperature, velocity and size measurement in dc arc plasma thermal sprays, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 57–67.
[17] Chase, Jr., M.W., Davies, C.A., Downey, Jr., J.R., Frurip, D.J., McDonald, R.A. and Syverud, A.N. (1986). *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd Edition, American Chemical Society, Washington, DC, USA.
[18] Cheng, D., Trapaga, G., McKelliget, J.W. and Lavernia, E.J. (2003). Mathematical modelling of high velocity oxy-fuel thermal spraying of nanocrystalline materials: an overview, *Model. Simul. Mater. Sci Eng.*, 11, R1–R31.
[19] Chyou, Y.P. and Pfender, E. (1989). Behavior of particulates in thermal plasma flows, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 9, 45–70.
[20] Czernichowski, A. (1985). Internal report, W. Haldenwanger, Berlin, Germany.
[21] Devoto, R.S. (1967). Transport coefficients of partially ionized argon, *Phys. Fluids*, 10, 354–364.
[22] Dresvin, S.V. (1972). *Physics and Technology of Low Temperature Plasmas*, Atomizdat, Moscow, Russia (in Russian).
[23] Dundas, P.H. (1975). Agglomeration in large scale plasma spheroidization processes, in *International Round Table on Study and Application of Transport Phenomena in Thermal Plasmas*, C. Bonnet (Ed.), CNRS, Odeillo, France, Paper I.2.
[24] Dussoubs, B., Fauchais, P., Vardelle, A., Vardelle, M. and Themelis, N.J. (1997).Computational analysis of 3-D plasma spray jet, in *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 557–565.
[25] Dykhuizen, R.C. and Smith, M.F. (1998). Gas dynamic principles of cold spray, *J. Therm. Spray Technol.* 7, 205–212.
[26] Dyshlovenko, S., Pateyron, B., Pawlowski, L. and Murano, D. (2004). Numerical

simulation of hydroxyapatite powder behaviour in plasma jet, *Surf. Coat. Technol.*, **179**, 110–117.

[27] Dyshlovenko, S., Pawlowski, L., Pateyron, B., Smurov, I. and Harding, J.H. (2006). Modelling of plasma particles interactions and coating growth for plasma spraying of hydroxyapatite, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 3757–3769.

[28] Eichert, P. (1996). Etude de l'écoulement gazeux, au sein et à l'exterieur d'une torch de projection à plasma d'arc soufflé à l'aide du code PHOENICS™, *PhD Thesis*, Institut Polytechnique de Sévenans, Belfort, France.

[29] Eichert, P., Imbert, M. and Coddet, C. (1998). Numerical study of an ArH_2 gas mixture flowing inside and outside a dc plasma torch, *J. Therm. Spray Technol.*, 7, 505–512.

[30] Engelke, J.K. (1962). Heat transfer to particles in the plasma flame, in *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineering Meeting*, Los Angeles, CA, USA, pp. 1–9.

[31] Fauchais, P., Coudert, J.F., Vardelle, A., Vardelle, M. and Lesinski, J. (1984). Diagnostics under thermal plasma conditions, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **30**, 37–51.

[32] Fincke, J.R., Swank, W.D. and Jeffrey, C.L. (1990). Simultaneous measurement of particle size, velocity and temperature in thermal plasmas, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **18**, 948–957.

[33] Fincke, J.R., Swank, W.D., Bewley, R.L., Haggard, D.C., Gevelber, M. and Wroblewski, D. (2001). Diagnostics and control in the thermal spray process, *Surf. Coat. Technol.*, **146–147**, 537–543.

[34] Fiszdon, J. and Lesinski, J. (1975). Accéleration et fusion des grains dans un jet du plasma d'argone–hydrogène, in *International Round Table on Study and Application of Transport Phenomena in Thermal Plasmas*, C. Bonnet (Ed.), CNRS, Odeillo, France, Paper IV.1.

[35] Fiszdon, J., Gauk, W. and Daniault, J. (1976). Mesures des parametres du jet de plasma pour plasmatron de projection, *Rev. Int. Htes Tempér. Réfract.*, **13**, 11–15.

[36] Frind, G., Goody, C.P. and Prescott, L.E. (1983). Measurements of particle velocity in two low pressure plasma jets, in *Proceedings of the 6th International Thermal Spray Conference*, M.I. Boulos and R.J. Munz (Eds), McGill University, Montreal, Canada, pp. 120–126.

[37] Gusarov, A. and Smurov, I. (2001). Target–vapour interaction and atomic collisions in pulsed laser ablation, *J. Phys. D*, **34**, 1147–1156.

[38] Hantsche, H. (1973). Temperature measurements of powder particles in a plasma jet, in *Proceedings of the 7th International Metal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 16.

[39] Hurevich, V., Smurov, I. and Pawlowski, L. (2002). Theoretical study of the powder behavior of porous particles in a jet during plasma spraying, Surf. Coat. Technol., **151–152**, 370–376.

[40] Ingo, G. (1990). Origin of darkening in 8 wt% yttria–zirconia plasma sprayed thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 381–388.

[41] Joshi, S.V. (1992). Comparison of particle heat-up and acceleration during plasma and HVOF spraying, *Powder Met. Int.*, 6, 373–380.

[42] Joshi, S.V. and Sivakumar, R. (1991). Particle behaviour in high velocity oxy-fuel spraying, *Surf. Coat. Technol.*, **50**, 67–74.

[43] Joshi, S.V., Park, J.Y., Taylor, P.R. and Richardson, L.S. (1986). Knudsen effect on plasma–particle mass transfer. I – formulation and application to self-diffusion, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 6, 281–298.

[44] Kadyrov, E. (1996). Gas–particle interaction in detonation spraying systems, *J. Therm. Spray Technol.*, 5, 185–195.

[45] Kleimann, H., Reynaud, R. and Pelourson, A. (1970). Mesure expérimentale de la température d'excitation d'un dard de chalumeau à plasma, *High Temp. High Press.*, **2**, 617–630.

[46] Knight, C.J. (1979). Theoretical modeling of rapid surface vaporization with back pressure, *AIIA J.*, 17, 519–523.

[47] Kruszewska, B. and Lesinski, J. (1977). Temperature distribution of solid particles in a plasma stream, *Rev. Phys. Appl.*, 12, 1209–1211.

[48] Launder, B.E. and Spalding, D.B. (1972). *Mathematical Models of Turbulence*, Academic Press, New York, NY, USA.

[49] Launder, B.E. and Spalding, D.B. (1974). The numerical computation of turbulent flow, *Comp. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 3, 269–289.

[50] Lebedev, M. and Akedo, J. (2003). Simple self-selective method of velocity measurement for particles in spray coating, in *Thermal Spray2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1117–1120.

[51] Lemoine, A. and Le Goff, P. (1969). Vitesse de grains d'un matériau refractaire injectés dans un chalumeau à plasma d'arc, *Chim. Ind. Gén. Chim.*, 102, 1304–1311.

[52] Lesinski, J. (1975). Investigation on heat and momentum transfer between solid particles and argon-hydrogen plasma, *PhD Thesis*, Institute of Nuclear Research, Warsaw, Poland (in Polish).

[53] Lewis, J.A. and Gauvin, W.H. (1973). Motion of particles entrained in a plasma jet, *AIChE J.*, 19, 982–990.

[54] Lovelock, K.H. de Villiers (1998). Powder/processing/structure relationship in WC–Co thermal spray coatings: a review of the published literature, *J. Therm. Spray Technol.*, 7, 357–373.

[55] McKelliget, J., Szekeley, J., Vardelle, M. and Fauchais, P. (1982). Temperature and velocity fields in a gas stream exiting a plasma torch, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 2, 317–332.

[56] Neiser, R.A., Smith, M.F. and Dykhuizen, R.C. (1998). Oxidation in wire HVOF-sprayed steel, *J. Therm. Spray Technol.*, 7, 537–545.

[57] Oberkampf, M.L. and Talpallikar, M. (1996). Analysis of a high-velocity oxygen-fuel (HVOF) thermal spraying torch. Part 1: numerical formulation, *J. Therm. Spray Technol.*, 5, 53–61.

[58] Ouziaux, R. and Perrier, J. (1978). *Mécanique des Fluides Appliquée*, Dunod, Paris, France.

[59] Patankar, S.V. (1980). *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, McGraw Hill, New York, NY, USA.

[60] Pateyron, B., Elchinger, M.F., Delluc, G. and Aubreton, J. (1986). Banque de Données de l'Université et du CNRS, Université de Limoges, Limoges, France.

[61] Pawlowski, L. (1978). Analysis of the application possibility of the plasma spraying process in microelectronics based on research on the vacuum plasma spraying of copper and tantalum coatings, *PhD Thesis*, Wroclaw University of Technology, Wroclaw, Poland (in Polish).

[62] Pawlowski, L. (1980). Optimization of arc plasma spraying parameters, *Surf. J.*, 11, 8–16.

[63] Pawlowski, L. (1996). Technology of thermally sprayed anilox rolls: state of art, problems and perspectives, *J. Therm. Spray Technol.*, 5, 317–335.

[64] Pawlowski, L., Hill, A., McPherson, R., Garvie, D., Przelozny, Z. and Finlayson, T. (1990). Properties of plasma sprayed $YBa_2Cu_3O_x$ high-temperature superconductors, in *Thermal Spray: Research and Applications*, T.F. Bernecki (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, 641–646.

[65] Perrin, R. and Scharff, J.-P. (1999). *Chimie Industrielle*, Dunod, Paris, France.

[66] Polak, L.S. and Surov, N.S. (1969). Research on interaction between the particles and plasma in nozzle, *Fiz. Chim. Obrab. Mater.*, (2), 19–29 (in Russian).

[67] Ramadan, K. and Butler, P.B. (2004). Analysis of particle dynamics and heat transfer in detonation thermal spraying systems, *J. Therm. Spray Technol.*, 13, 248–264.

[68] Remesh, K., Yu, S.C.M, Ng, H.W. and Berndt, C.C. (2003). Computational study and

experimental comparison of the in-flight particle bahavior for an external injection plasma spray process, *J. Therm. Spray Technol.*, **12**, 508–522.

[69] Samsonov, G.V. (1978). *Physico-Chemical Properties of Oxides*, Metallurgija, Moscow, Russia (in Russian).

[70] Sayce, I.G. (1976). Heat and mass transfer in thermal plasmas, *Pure Appl. Chem.*, **48**, 215–228.

[71] Smith, M.F. and Dykhuizen, R.C. (1987). The effect of chamber pressure on particle velocities in low-pressure plasma deposition, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 21–25.

[72] Sobolev, V.V., Guilemany, J.M., Garmier, J.C. and Calero, J.A. (1994). Modelling of particle movement and thermal behaviour during HVOF spraying, *Surf. Coat. Technol.*, **63**, 181–187.

[73] Steffens, H.-D., Busse, K.-H. and Selbach, H. (1985) Measurements of particle and plasma velocity in a low pressure plasma jet, in *Proceedings of the 7th Symposium on Plasma Chemistry*, C.J. Timmermans (Ed.), Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, Paper B-5-2.

[74] Syed, A.A., Denoirjean, A., Denoijen, P., Labbe, J.C. and Fauchais, P. (2003). In flight oxidation of metallic particles in plasma spraying, in *Thermal Spray2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 985–992.

[75] Tawfik, H.H. and Zimmerman, F. (1997). Mathematical modeling of the gas and powder flow in HVOF systems, *J. Therm. Spray Technol.*, **6**, 345–352.

[76] Tomaszek, R., Pawlowski, L., Gengembre, L., Laureyns, J., Znamirowski, Z. and Zdanowski, J. (2006). Microstructural characterization of plasma sprayed TiO_2 functional coating with gradient of crystal grain size, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 45–56.

[77] Tului, M. (2003). Propriétés optiques d'oxydes et de borures obtenus par projection plasma sous differentes pressions, *PhD Thesis*, ENSCL, Lille, France.

[78] Tului, M., Ruffini, F., Arezzo, F., Lasisz, S., Znamirowski, Z. and Pawlowski, L. (2002). Properties of atmospheric air and inert gas high-pressure plasma sprayed ZrB_2 coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **151–152**, 483–489.

[79] Vardelle, A., Vardelle, M., McPherson, R. and Fauchais, P. (1980). Study on the influence of particle temperature and velocity distribution within a plasma jet coating formation, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, Paper 30.

[80] Vardelle, A., Vardelle, M. and Fauchais, P. (1986). Les transferts de quantité de mouvement et de chaleur entre plasma et particules solides dans un plasma d'arc en extinction, *Rev. Int. Haut. Temp. Réfract.*, **23**, 69–85.

[81] Vardelle, M., Vardelle, A. and Fauchais, P. (1989). Etude comparative du traitment thermique des poudres en projection plasma à l'air et en atmosphère contrôlée, *Rev. Int. Haut. Temp. Réfract.*, **25**, 83–91.

[82] Vardelle, A., Vardelle, M., Fauchais, P., Proulx, P. and Boulos, M.I. (1992). Loading effect by oxide powders in dc plasma jet, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 543–547.

[83] Vardelle, M., Vardelle, A., Fauchais, P., Li, K.-I., Dussoubs, B. and Themelis, N.J. (2001). Controlling particle injection in plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, **10**, 267–284.

[84] Vuoristo, P., Ahmaniemi, S., Nuutinen, S., Mäntylä, Hämäläinen, E., Arola, N. and Vattulainen, J. (2001). Optimisation and monitoring of spray parameters by a CCD camera based imaging thermal spray monitor, in *Thermal Spray2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA,

pp. 727–736.

[85] Wagner, N., Gnädig, K., Kreye, H. and Kronewetter, H. (1984). Particle velocity in hypersonic flame spraying of WC–Co, *Surf. Technol.*, **22**, 61–71.

[86] Williamson, R.L., Fincke, J.R. and Chang, C.H. (2002). Numerical study of the relative importance of turbulence, particle size and density, and injection parameters on particle behavior during thermal plasma spraying. *J. Therm. Spray Technol.*, **11**, 107–118.

[87] Zagorski, V.V. and Stadelmaier, F. (2001). Full-scale modelling of a thermal spray process, *Surf. Coat. Technol.*, **146–147**, 162–167.

第 6 章　涂层堆积形成

热喷涂涂层是大量单个颗粒撞击到基材后堆积而形成的。撞击的时候颗粒可以是完全熔化或部分熔化的，也可以是固态的。固态的颗粒可能会发生反弹，也可能与涂层的其他部分产生很弱的连接，但这样的颗粒往往是不希望出现的，因为它们将恶化涂层的力学性能。因此，喷涂工艺参数进行优化时需要避免产生这种现象，或至少要尽可能减少这种现象。在涂层开始堆积的时候，颗粒直接撞击到基材上，这个阶段发生的过程决定了涂层与基材的结合强度。这时候熔化的颗粒将会变形，变成层月状结构并且凝固形成柱状晶或者细小的等轴晶。喷枪在基材扫过，形成的第一层[⊖]涂层中通常包括 5 ~ 15 个扁平颗粒，颗粒的具体数量由工艺参数决定，比如送粉率，喷涂距离，颗粒尺寸和喷枪线扫描速度。在每层涂层堆积过程中所发生的现象决定了涂层的晶体结构，晶粒尺寸、孔隙形成及微裂纹形成。间隔一段时间后，喷枪会再次回到原来的位置，具体间隔的时间与工件尺寸有关。同时，刚形成的这层涂层表面会重新与周围环境发生作用，即氧化（对于金属或合金）和/或者冷却。冷却过程中会导致残余应力的产生，残余应力可能使涂层产生裂纹。在对涂层中每一层进行喷涂的时候，喷枪同样也在对已沉积的材料进行对流加热，另外的热流源于颗粒凝固及它们冷却至平衡温度的放热，最终所得到的一定高度的涂层是喷枪在基材上扫过几十次至几百次所实现的。最后，涂层整体冷却至室温，由于在涂层形成的最后阶段会产生应力，所以这一阶段是非常关键的，应力有时候会造成整个涂层从基材上剥落。

6.1　颗粒的撞击

熔化的颗粒在撞击基材（或者已经沉积的涂层上）后转变成扁平粒子，整个转变过程伴随着变形过程和凝固过程，它们反过来受下列因素影响：

- 撞击时颗粒的速度、尺寸和物相含量（全熔化、部分熔化等）；
- 颗粒材料液态下的性质（粘度、表面张力等）；
- 液态颗粒与基材润湿的能力；
- 基材的温度；
- 基材的表面粗糙度。

颗粒的凝固过程或多或少地与颗粒的变形过程有一些同步，在撞击基材时颗粒与基材界面的温度被称为“接触温度”，它会影响扁平粒子的结合，从而影响涂层与基材的结合强度。因此，涂层结合机理，大部分是机械咬合，也有可能形成冶金结合。颗粒本身的温度可以通过具有高响应速度和高灵敏度的探测仪所检测到。它对涂层的微观结构具有重要的影响，颗粒温度随时间的变化过程首先决定了材料凝固和冷却速度，然后反过来影响到材料的晶体尺寸和物相。

⊖ 在下面的介绍中，“层”将指的是喷枪每次扫过时所沉积的涂层。

6.1.1 颗粒变形

颗粒的变形过程，伴随着颗粒的凝固过程，是热喷涂过程中最基本的问题，这个问题是非常重要的，这是因为：

• 变形过程与颗粒在撞击之前的加热和加速方式无关，也就是说，与喷涂方法无关，需要考虑的是颗粒撞击时的速度和颗粒内不同相的含量（从一定程度上包括各相内的温度分布）。

• 绝大多数热喷涂涂层特有的层状结构，是由于颗粒的变形产生的。据作者所知，唯一一个不符合这条规则的特例是液料喷涂（Tomaszek 等，2006）。采用液料喷涂制备的涂层的微观结构有小变形的颗粒、中空颗粒及目前正在被深入研究的其他特征。

• 实验技术和数学工具的发展，使得我们目前能对变形相关的温度进行更为深入的分析。因此，在最近的十年出现了关于这方面的大量的理论计算和实验数据。

1. 理论描述

一个与颗粒“飞溅”相类似的是雨滴的坠落。任何一个有雨天乘坐小汽车的经历的人，都会观察到，当汽车加速时候，落到汽车的前玻璃的雨滴就会破碎散开。更多的基础研究，如Dykhyuizen（1994）描述了从雨滴的研究中所发现的两种基础现象可以用于热喷涂过程中：

• 雨滴撞击到表面时候，组成雨滴的一部分的液体会在扁平液滴的周围飞溅消失；

• 雨滴撞击到光滑和干燥表面不会产生“飞溅”，而撞击到那些粗糙和潮湿的表面时则会发生“飞溅”。

颗粒从刚与基材接触的时候便开始变形，有两种方法可用来对这个阶段进行理论分析（Dykhuizen，1994）：

• 不可压缩流模型，假定液体不被压缩，这是对液体颗粒撞击时发生向四周流动提供了一种简化的描述；

• 压缩流模型，假定颗粒在撞击时候会发生压缩。

不过，这些模型在喷涂过程中并不非常有用，因为它们都没有考虑颗粒撞击时候的凝固过程。但是，它们对于解释撞击时的一些现象是有用的。撞击可以分成两个阶段，可压缩流，指的是撞击颗粒从与基材接触开始，直到形成了截球体（包括在接触圆形区域附近的压缩流）结束的过程，如图 6-1 所示。

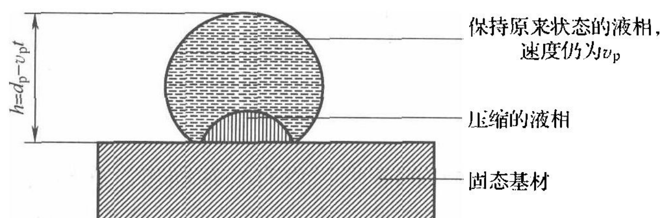


图 6-1 液态颗粒撞击到刚性基材上时候的亚临界流型

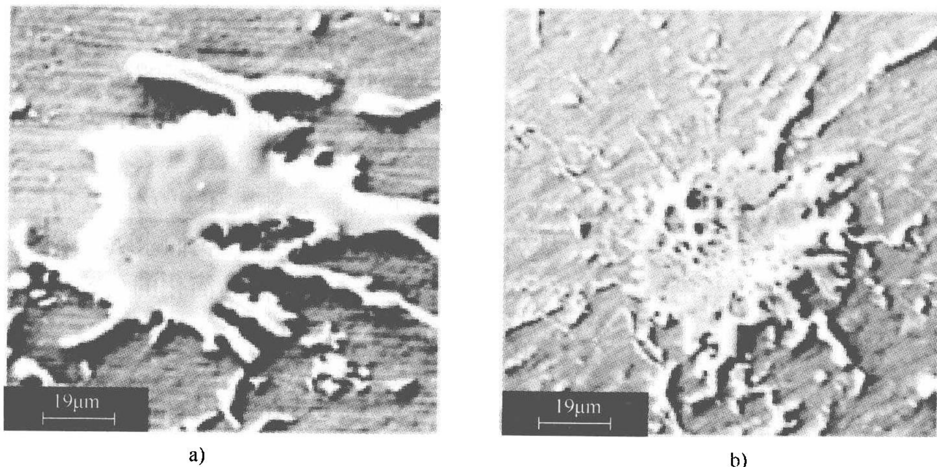
这个阶段被称为亚临界流，Kudinov（1997）和 Houben（1988）推算它持续的时间约为 $10^{-10} \sim 10^{-9}$s。整个撞击过程的时间尺度可以用式（6.1）计算得出的铺展⊖时间估算。

⊖ 更准确地说，是完成了 90% 的铺展。

$$t_{\mathrm{i}} = \frac{2d_{\mathrm{p}}}{3v_{\mathrm{p}}} Re^{0.2} \tag{6.1}$$

式中，雷诺数（*Re*）按式（6.3）定义（Trapaga 和 Szekely，1991）

撞击还在扁平粒子内与基材内产生冲击波，在亚临界流的最后阶段，液相开始向四周扩展直至最后的形状。这个阶段被称为过临界流。在这个阶段，液体以图6-2类似的形式向四周扩展，同时，颗粒逐渐凝固。



a)　b)

图6-2　羟基磷灰石颗粒形貌

a）电功率为11kW　b）电功率为24kW（根据 Dyshlovenko 等，2006b）

等离子在普通大气下喷涂，基材不锈钢，喷枪 SG100，$Ar + 2.5vol\% H_2$

最新的关于扁平粒子形成的综述见 Dyhuizen（1994），Sobolev 和 Guilemany（1999a，b）和 Fauchais 等（1999）。第一个开始以一种严谨的科学方式研究扁平粒子的人是 Jan Madejski⊖教授，见他1976年发表的的文章（Madejski，1976a，b，c）。对于通常的热喷涂扁平粒子来说（见图6-2），采用表面积 *S* 比按直径进行计算更为方便。这就是为什么 Madejski 尝试用参数 ξ 的原因，其定义为

$$\xi = \frac{2}{d_{\mathrm{p}}}\sqrt{\frac{S}{\pi}} \tag{6.2}$$

Madejski 并未考虑扁平粒子液体的压缩性，但是考虑了表面张力，粘度和凝固过程。这些因素可以决定扁平颗粒的尺寸为一个与颗粒形成过程相关的参数（即 *Re*，*We*，和 *Pe*）的无因次变量：

$$Re = \frac{\rho_{\mathrm{l}} d_{\mathrm{p}} v_{\mathrm{p}}}{\eta_{\mathrm{l}}} \tag{6.3}$$

$$We = \frac{\rho_{\mathrm{l}} d_{\mathrm{p}} v_{\mathrm{p}}^{2}}{\sigma} \tag{6.4}$$

⊖　很不幸的是，Madejski 教授于2000年去世，感兴趣的读者可以访问他波兰 Gdansk 工程大学的同事为他制作的网页［http：//www. imp. gda. pl/inst_ zew/ppw/Madejski. htm］。

$$Pe = \frac{d_p v_p}{\alpha_s} \tag{6.5}$$

总体上，他求解圆柱体液体向四周铺展的方程（能量守恒方程），得到形成扁平粒子的直径 ξ，主要由 Re 和 We 数决定，假定撞击颗粒的动能被粘性流所耗散。Madejski（1976a，b）发现的方程为不同无因次数的组合，表6-1列出了他与其他作者得到的解，见表6-1，模型一般假定产生飞溅最主要的机理是颗粒的动能转变成粘性耗散功。事实上，变形的颗粒凝固，凝固的扁平层的高度可以从撞击时间得到（见图6-1）：

$$h = d_p - v_p t \tag{6.6}$$

Madejski理论的第二部分考虑了粒子变形后的凝固层。假定向基材的传热是凝固时间的决定因素，可得出凝固层的高度取决于凝固时间，如同下式所示：

$$h = U(a_s t)^{0.5} \tag{6.7}$$

假定当变形颗粒高度等于凝固的扁平颗粒的高度时候，颗粒不再发生变形，因此设式（6.6）与式（6.7）相等。即假定凝固是决定性的因素，就可以让我们求解出粒子扁平的参数 ξ。Dykhuizen（1994）给出了一个比Madejski（1976a，b）更为简化的公式：

$$\xi = 0.82\left[\frac{Pe}{U^2}\right]^{0.25} \tag{6.8}$$

假定基材有一个恒定的温度 T_0 和有限的热导率，通过求解下述超越方程可求解得到常数 U（Dykhuizen，1994）：

$$\frac{c_p(T_m - T_0)}{H_m\sqrt{\pi}} = \left(\frac{U}{2}\right) erf\left(\frac{U}{2}\right) \exp\left(\frac{U}{2}\right)^2 \tag{6.9}$$

表6-1　根据不同作者建立的模型所描述撞击到基材上液态颗粒铺展的参数 ξ

序　号	Re	We	ξ	参考文献
1	—	—	$1.06Re^{0.125}$	Jones，1971
2	可变的	∞	$1.2941\ (Re+0.9517)^{0.2}$	Madejski，1976 a，b
3	>100	∞	$1.2941Re^{0.2}$	
4	>100	>100	$\frac{3\xi^2}{We}+\frac{1}{Re}\left(\frac{\xi}{1.2941}\right)^5=1$	
5	∞	>100	$(We/3)^{0.5}$	
6	—	—	$Re^{0.2}$	Trapaga和Szekely，1991
7	—	—	$0.83Re^{0.21}$	Yoshida等，1992

最后，颗粒的变形过程与凝固是同时的，但是，当颗粒凝固后就不再变形。从这个角度来说，凝固是扁平粒子形成的“控制机制”（Madejski，1976a；Dykhuizen，1994）。Madejski的模型对于理解颗粒变形过程是非常好的基础工作，后来的不同的研究者则考虑了更多的因素，对这个模型进行改良，使其更为适合热喷涂情况的真实情况，包括：

- 颗粒材料与基材的润湿及界面接触热阻；
- 基材的表面粗糙度；
- 喷涂时与基材法线方向的角度；
- 飞溅时颗粒的氧化；

- 亚微米级（<1μm）或纳米级（<100nm）颗粒扁平化过程的特殊特征。

下面简短给出最近关于如下几个领域的工作：

（1）润湿，润湿影响扁平粒子与它之下的基材的接触。可以用角度 α 描述，当它增加时候，润湿性提高[⊖]（图6-3）。

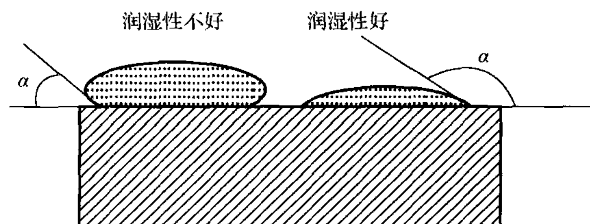


图6-3 颗粒与基材之间润湿角（根据 Sobolev 和 Guilemany，1999b）

好的润湿将产生“薄饼状”的扁平粒子，而不是“花瓣状”的扁平粒子（Moreau 等，1991）。显然，当喷涂与基材同样材料时候，颗粒与基材的润湿性要好于其他材料的颗粒。差的润湿可能是基材与扁平粒子界面形成气孔的原因（Sobolev 和 Guilemany，1999b）。小的接触角使接触区域减小，并提高了界面接触热阻。两种接触材料之间的界面接触热阻与由于热流形成的温度差是成比例的，如同式（6.10）所示：

$$R_{th}=\frac{\Delta T}{q} \tag{6.10}$$

Madejski 的模型考虑基材与扁平颗粒之间是理想接触（$R_{th}=0$）。R_{th}的值一般被取得很低，在 $10^{-8}\sim10^{-7}m^2K/W$ 的范围内，但是这个值在颗粒扁平铺展过程中会增加（Espie 等，2001）。更大的 R_{th}会延长颗粒的凝固时间，因此扁平粒子将变得更大。定量分析润湿效果是非常困难的，因为许多材料高温下和液态的物性数据非常不精确。

（2）基材的表面粗糙度，喷砂处理产生了粗糙的基材表面，粗糙度在许多实际应用场合都是必须考虑的。由于扁平的颗粒需要填充基材表面的起伏，这很显然降低了颗粒最后的尺寸，如同表6-2 Feng 等（2002）进行数值计算得到的一些结果一样。粗糙度的影响可以考虑液相与基材表面的摩擦力的作用，这些力阻碍了液体在粗糙表面的移动（Sobolev 和 Guilemany，1999（a），Feng 等，2002）。

表6-2 采用数值模拟对50μm 的铝液滴以100m/s 速度撞击到不同表面形貌钢基材上形成扁平颗粒的尺寸和总扁平时间（Feng 等，2002）[①]

参　数	光滑表面	平滑表面	粗糙表面
ξ	6.52	3.91	2.57
扁平时间/μs	3.74	2.93	2.20
扁平直径/μm	317.0	178.6	125.5
扁平粒子高度/μm	1.24	2.62	5.24

注：复印自 *J. Therm. Spray Technol.* **11**（1），2002，62-68，'Finite element analysis of effect of substrate surface roughness on liquid droplet impact and flattening process'，Z. G. Feng，M. Domaszewski，G. Montavon and C. Coddet，Table 2，Copyright（2002）．感谢斯普林格科学与贸易媒体的允许。

①作者采用了表面粗糙度因子（假定为表面起伏高度与颗粒直径的比值）描述不同表面粗糙度的表面，对于光滑表面（抛光）的值为0.025μm，平滑表面（机加工）的值为0.25μm，粗糙表面（喷砂处理）的值为4.0μm。

⊖ Sobolev 和 Guilemany（1999b）讨论的 α（它越小，润湿性越好）可能与本节所讨论的相反，很可能这些作者写的 α 指的是 $180°-\alpha$。

（3）斜向喷涂，斜向喷涂是到内孔（比如圆形气缸）时的情况。首先要考虑的是在 α 角度（当喷枪与基材垂直时，$\alpha = 0°$）下，颗粒速度会减小，颗粒撞击时的有效速度等于 $v_{eff} = v_p \cos\alpha$，此外，扁平的颗粒会被拉长，变成椭圆而不再是圆形的（Sobolev 和 Guilemany，1999b）。颗粒对基材的压力也变为原来的 $\cos\alpha$ 倍，这会产生更弱的力学（接触区域）和热（R_{th}）的相互作用，结合力也因此而降低。

（4）氧化。扁平颗粒在凝固（毫秒级）时，在下一个颗粒到来之前会发生氧化。在扁平粒子表层会形成一层氧化膜。根据 Sobolen 和 Guilemany（1999a）对 NiCr 的计算（通常是 $NiCr\text{-}Cr_3C_2$ 金属陶瓷的一部分），扁平颗粒中铬的氧化比飞行过程中氧化要轻一些。事实上，粒子飞行中相对氧化物量据报道大约是 7.2%，而在颗粒凝固阶段的氧化大约是 1.6%。

（5）颗粒形状。用液料喷涂喷涂超细的亚微米或者纳米颗粒得到的扁平粒子与同样材料的传统粉末颗粒相比，具有不同的形状（图 6-4）。

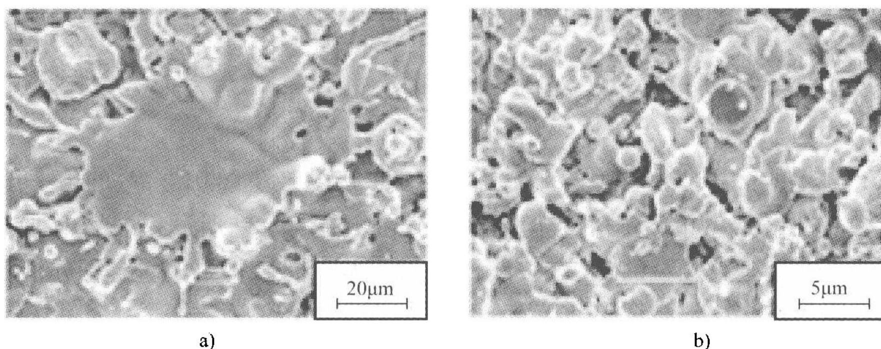


图 6-4 悬浮液喷涂的 TiO_2 涂层的扫描电镜像

（二次电子）（根据 Tomaszek 等，2006）

a）粗颗粒，尺寸 $d_{vs} = 23\mu m$　b）细颗粒 $d_{vs} = 0.33\mu m$

液料喷涂颗粒的扁平粒子主要是“薄饼状”，而没有“飞溅”。这可能是由于颗粒在撞击时具有较低的温度⊖但是，有更为根本上的原因，即，小液滴的表面张力足够大以避免颗粒产生“飞溅”。Poirier 等（2003）指出，对于液料喷涂来说基材的预热影响到颗粒的“飞溅”。

2. 扁平颗粒的实验观察

实验观察到的扁平颗粒有两种主要的形貌，按照 Houben（1988）的说法，薄饼状和花瓣状（图 6-5）。

通常，形成薄饼状扁平粒子是由于撞击时颗粒有相对较低的热和/或动能，或者颗粒很细（前面已讨论）。

相反的是，花瓣状的扁平粒子，伴随着颗粒的“飞溅”，是高速撞击时候形成的。在相近撞击能量下，基材的温度可能是一个重要的因素，在较低的温度下，花瓣状的形状比起薄饼的形状更容易形成。在低和高的能量输入时大气等离子弧喷涂的羟基磷灰石颗粒（见图 6-2）以及 Steffens 和他的同事采用不同方法喷涂 Mo 颗粒的结果很好地说明了这一种分类法，见表 6-3。关于撞击的实验研究主要有两大类：

⊖ 相当数量的焰流/射流的能量被消耗用于溶液介质的蒸发上，比如在此处的水。

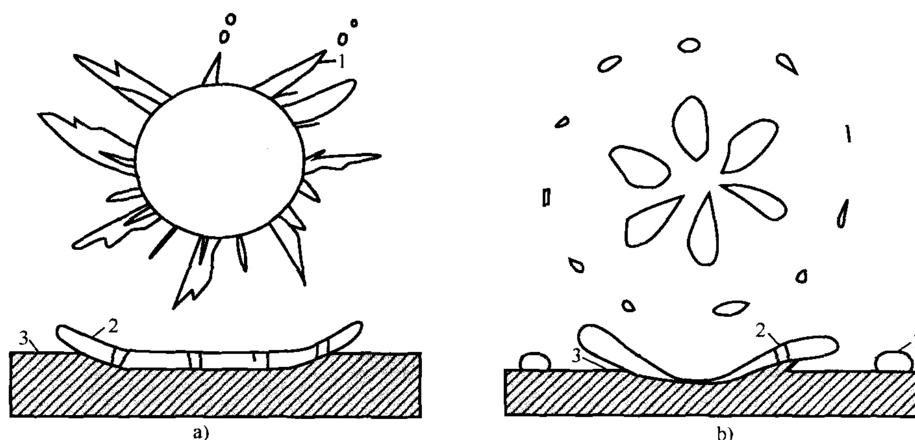


图 6-5　喷涂颗粒主要的形貌

a）薄饼状　b）花瓣状

1—外圈　2—裂纹　3—变形的基材

表 6-3　采用不同方法喷涂得到的扁平钼粒子的形貌（Steffens 等人，1993）

喷涂方法	喷涂材料		喷涂工艺参数	扁平粒子形状	备　注
	粉末/μm	丝材直径/mm			
FS	—	3.18	（1）工作气体压力（0.5，0.7MPa）；（2）喷涂距离（40～200mm）	薄饼状，带有外圈	喷涂距离变大后外环散得更开
FS	-45+22.5	—	喷涂距离（120～280mm）	薄饼状，带有外圈	形状与喷涂参数无关
APS	-45+22.5	—	喷涂距离（40～200mm）	薄饼状，花瓣状及介于两者之间的形状	随着喷距增加，更多花瓣状形状出现
AS	—	1.6	（1）雾化气压（0.2～0.7MPa）；（2）喷距（40～200mm）	薄饼状，花瓣状	随着雾化气压的增大，更多花瓣状形状出现

Fukumoto 等（2002）采用的大颗粒（毫米尺寸）自由下落的方法。这种方法可以准确得到撞击前颗粒的温度和速度，并且对整个过程进行控制。但是，这种方法有一个问题，如 Dykhuizen（1994）强调的，即大颗粒的凝固时间是大约在几十个毫秒，远大于真实热喷涂的情况，后者只有几十微妙，有三个数量级的差异，使得将这种实验结果移植到热喷涂上还值得怀疑。

热喷涂小颗粒，比如 Vardelle 等（1980）或者 Li 等（2006）。这样的实验需要采用第 5 章介绍的测量颗粒的速度和温度的方法。这些方法并不是非常精确，更主要的是，他们具有统计特征，也就是说，它不能准确地捕捉一个颗粒从注入焰流/射流直至撞击到基材的全过程。

Fukumoto 等（2002）将飞溅的形成（花瓣状的形成）与基材温度相关联，即，低温下，扁平颗粒底部快速凝固，具有较高速度的液态部分的动能不能由表面张力能所吸收，相反地，在高的温度下，扁平颗粒底部的部分仍保持为液态，使得颗粒形成薄饼状的形状。对于每一对撞击液体颗粒和基材，都存在一个基材临界转变温度，在这个温度下，飞溅发生形成花瓣状颗粒，反过来，当温度高于这个温度时，就将形成薄饼形状。比如，对于在 AISI 204 不锈钢基材上的 Ni 颗粒，临界转变温度大约是 550K（Fukumoto 等，1998）。Vardelle 等（1980）进行过大气等离子弧

喷涂氧化铝的实验研究，她们的结果证实了 Madejski 的模型（表 6-1 第 3 行），另外一方面，Ohmori 和 Li（1993）认为实验测量 Al 和 Al_2O_3 的数据与 Jones 的模型更为接近（表 6-1 中第 1 行）。Li 等人采用大气等离子弧喷涂铜颗粒得到了相似的结果（2003）。最后，Fantassi 等（1992）在大气等离子弧喷涂氧化锆颗粒的实验，显示了 Yoshida 等人（表 6-1 第 7 行）的模型具有很好的相符性。这些分散的实验数据存在可能是由于在颗粒撞击扁平铺展过程中忽略了凝固的原因，粘性流机制与实验数据的相关性相对更为简单。类似的是，实验数据的准确性（撞击前颗粒的速度与温度）并不是很高，材料高温下的热物性参数也经常是取近似值。

在实际喷涂过程中，知道扁平颗粒高度⊖是非常重要的。假设扁平颗粒的体积等于颗粒的体积，因此可以通过式（6.11）求出扁平粒子的高度：

$$h = \frac{2d_p}{3\xi^2} \tag{6.11}$$

举例来说，让我们选取前面已列出的（见图 5-15 和图 5-16）大气等离子弧喷涂和真空等离子弧喷涂 Al_2O_3 的数据。液态氧化铝的密度和粘度是材料温度的函数，从 2300 到 2700K 的数据从 Balting（1990）的博士论文中选取。计算得出雷诺数大于 250，液态氧化铝的表面张力系数，$\sigma = 0.68N/m$，（McPherson，1980），计算得到的韦伯数要大于 4000。因此，可以选用表 6-1 中第 3 行的公式。采用公式（6.11）便可计算出扁平率 ξ 及扁平粒子的高度。图 6-6 显示了随着颗粒温度变化这些参数的计算结果。

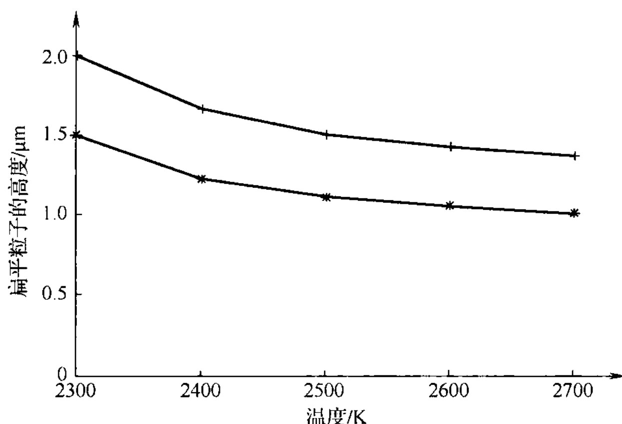


图 6-6 扁平粒子的高度和温度的关系

+—大气等离子弧喷涂 Al_2O_3 颗粒（直径 46μm，见图 5-15，速度（$v_p = 131m/s$） *—真空等离子弧喷涂（直径 54μm，见图 5-16，速度（$v_p = 358m/s$）

Zoltowski（1968）采用大气等离子喷涂 $d_{50} = 50\mu m$ 的氧化铝颗粒，实验得到的扁平粒子高度为 $h = 3\mu m$。他的结果同上述预测的结果吻合得很好。

关于扁平粒子的实验性研究目前经常用于以下场合：

- 优化喷涂工艺，见 Newberry 和 Grant（2000）或者 Morks 等（2003）；
- 更好地理解扁平和“飞溅”机理，例如 Fukumoto 等（1998，2001）。

6.1.2 撞击时颗粒的温度

颗粒在凝固时候的温度决定了涂层与基材的结合强度，另外一方面，凝固动力学过程及凝固过程决定了晶体的大小。后者影响涂层中的力学性能和电学性能。目前，实验中快速测温计可以测量单个扁平颗粒的温度变化及其在基材上冷却过程。

1. 理论描述

凝固颗粒的温度场及机场的温度场可以通过求解热传导方程（见第 5 章，公式 5.34）。

⊖ 我们假定一个扁平颗粒可以有任何形状，但只有唯一的高度 h。

凝固过程的求解，即公式一维的斯蒂芬问题，见 Carslaw 和 Jaeger（1959）经典的教材。这个解法用于热喷涂中时，采用在“半无限”物体上的薄板简化计算，如同，Kudinov（1977），Zaat（1983），或者 El-Kaddah 等（1984）。Dallaire（1982）采用两个“半无限”物体上的简化计算。Kudinov（1977）提出的求解基于如下简化条件：

- 基材是“半无限大”物体，在撞击前具有温度 T_0
- 颗粒撞击前颗粒是液态的，温度为 T_m
- 颗粒与基材之间是理想接触
- 热传导沿着一维方向，即垂直与基材表面

基材与颗粒界面的接触温度，T_c，在凝固 t_s时的温度，可以通过式（6.12）给出：

$$T_c = T_0 + \frac{K_\varepsilon (T_m - T_0)}{K_\varepsilon + \Phi(\alpha)} \tag{6.12}$$

公式中

$$K_\varepsilon = \frac{\lambda_p \alpha_s^{0.5}}{\lambda_s \alpha_p^{0.5}} \tag{6.13}$$

此外，Φ（α）是概率积分，定义为

$$\Phi(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha \exp(-t^2)\,dt \tag{6.14}$$

α 是下列超越方程中的平方根：

$$K_\varepsilon + \phi(\alpha) = \frac{K_L \exp(-\alpha^2)}{\alpha} \tag{6.15}$$

公式中 K_L是式（6.9）中的左手项。式（6.15）可以数值求解。凝固时间，t_s通过式（6.16）给出（与式（6.7）相似）：

$$t_s = \left(\frac{h}{2\alpha}\right)^2 \frac{1}{a_s} \tag{6.16}$$

表6-4 列出了接触温度及凝固时间的计算结果（后者可根据实验测量的扁平粒子高度）。接触温度计算的结果与喷涂方法无关，很明显的原因是颗粒假定是完全熔化的而且温度均匀，为 T_m。但是，凝固时间依赖于扁平颗粒的高度，这样薄的扁平颗粒凝固得更快。

表 6-4　不同喷涂方法在不锈钢上喷涂的镍颗粒的接触温度与凝固时间

喷涂技术	实验数据			计算结果		参考文献
	T_m/K	T_0/K	h/μm	T_c/K	t_s/μs	
APS	1728	373	18	1273	23	Kudinov，1977
AS		≈300	5	1230	1	Steffens
AS			40	1230	100	等，1991a

2. 扁平温度的实验测量

在真实情况下，撞击到基材表面颗粒的温度可能与 T_m 有差别，但在计算时候直接选用后者会很方便。由于快速响应的高温计的发展，这个领域获得了很大的进展。事实上，从1990 初开始，扁平粒子温度的测量基本采用这种方式。Gougeon 和 Moreau（2001）研究的典型装置如图 6-7 所示。

采用水冷的挡板及其后的小孔将单个的喷涂颗粒从一束颗粒中隔离处理，使当它撞击到

基材上。采用光学遮蔽的方法，使高温测量计刚刚能对颗粒撞击前及撞击后的视场进行检测，所以捕捉到的热辐射用来测量颗粒的温度（原理见第5章5.3.2双色测温计部分）。一个光学过滤器用于选择性地接收辐射信号，也可以用来检测690nm激光的信号，后者能使我们找到粒子与基材所处的区域。这个区域是不透明的，它减弱了从基材处可观察到的690nm的光强。检测器出来的电信号使得我们能发现玻璃基材上钼颗粒（筛成粒度范围32～45μm）的变形过程，整个过程约为2μs（与表6-2中理论预测吻合得很好），所测得的扁平率大约是6.7。当颗粒铺展到最大的直径时，颗粒的直径有所减少，作者解释为颗粒的破碎所导致的。事实上，对颗粒的显微镜观察呈薄饼状扁平粒子，以及周围的晕边。在Fantassi等（1992）文献中也介绍了其他的装置，可用来测量撞击前颗粒的速度。Moreau等（1991）观察到基材和玻璃基材上铌颗粒的变化，如图6-8所示，喷涂参数：功率38.5kW，喷涂气体Ar + H_2（50 + 2.7L/min），基材与喷枪距离115mm。

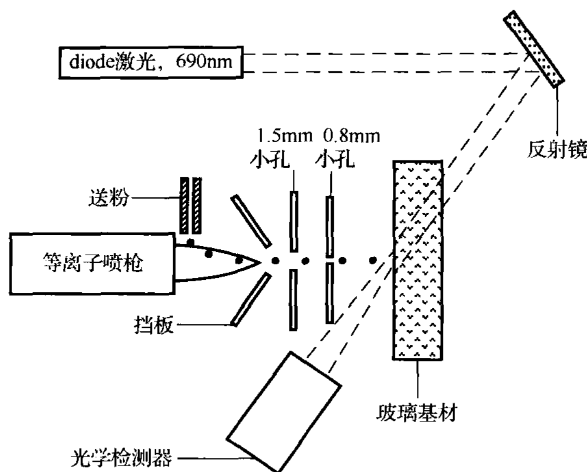


图6-7 Gougeon和Moreau（2001）用于研究玻璃基材上钼颗粒的形状及温度变化的实验装置示意图

复印自 *J. Therm. Spray Technol.*, 10（1），2001，76-82，'Simultaneous independent measurements of splat diameter and cooling time during impact on a substrate of plasma-sprayed molybdenum particles'，P. Gougeon and C. Moreau，Figure 1a，复印得到Springer科学与贸易媒体的允许

钢基材上得到的扁平粒子的形貌为“薄饼”状，撞击后迅速冷却至2500K。然后，由于熔化热的释放，它的温度在数微秒内有所上升，原因是由于潜热的释放（即复辉效应）。在玻璃基材上得到的扁平粒子的温度要高于钢基材。这是由于玻璃基材比钢具有更小的热导率，因此界面接触温度更高一些。此外，这种扁平粒子形状为带晕边的“花瓣”状，这可能是由于液态铌与玻璃间较差的浸润性以及颗粒与基材间大的界面热阻引起的。由于“花瓣”状及其晕边包含有很多小坡，它们的热信号的叠加使得温度记录曲线上出现很多变化。同时，必须强调的是铌颗粒的氧化[⊖]同样会影响温度记录曲线。测量得铌颗粒在钢基材上的冷却速度大约是2×10^8K/s，在玻璃上

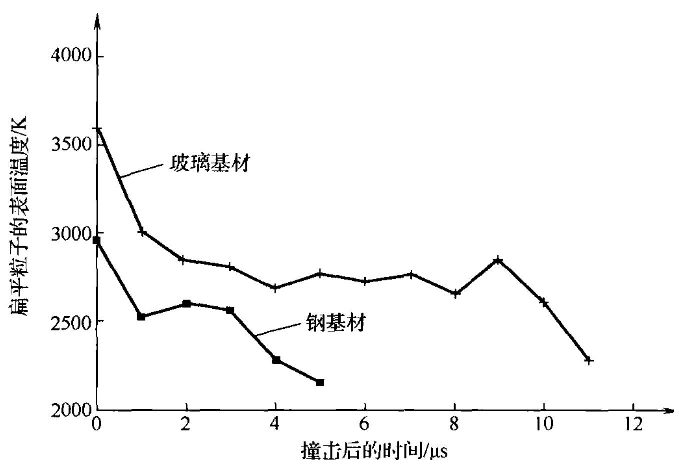


图6-8 等离子弧喷涂铌颗粒（颗粒尺寸范围 -45～+22.5μm）扁平粒子温度的变化

⊖ 铌和钽一样，同氧具有很高的亲和力，它们通常在惰性气氛或者真空下进行喷涂。

是（5～6）×10⁷K/s。这与等离子喷涂钨颗粒在钢基体上的冷却速率（3～7）×10⁷K/s相似（Fantassi等，1992）。扁平粒子撞击时的温度同样也取决于颗粒撞击前的速度（见第5章，图5-10），这种效应对于速度 v_p >400m/s的颗粒来说更为明显。另外一个重要的因素是扁平粒子底部与表面接触时候的界面热阻。Moreau等（1992）一份对钢基体上等离子喷钼颗粒的研究指出，在涂层堆积过程中，颗粒冷却时间变短，其原因在钼颗粒与已沉积钼涂层的界面热阻要低于钼颗粒与基材的界面热阻。在基材与涂层之间喷涂粘结层提高了基材的表面粗糙度，同样会增加界面热阻。

前面介绍的部分，主要涉及在理想化的基材上单个扁平粒子的形成。涂层的生长实际上包含很多种不同的情况，涉及撞击颗粒的状态及撞击时候基材的位置有关。Doltsinis等（1998）提出了12种这种情况，见图6-9和表6-5。

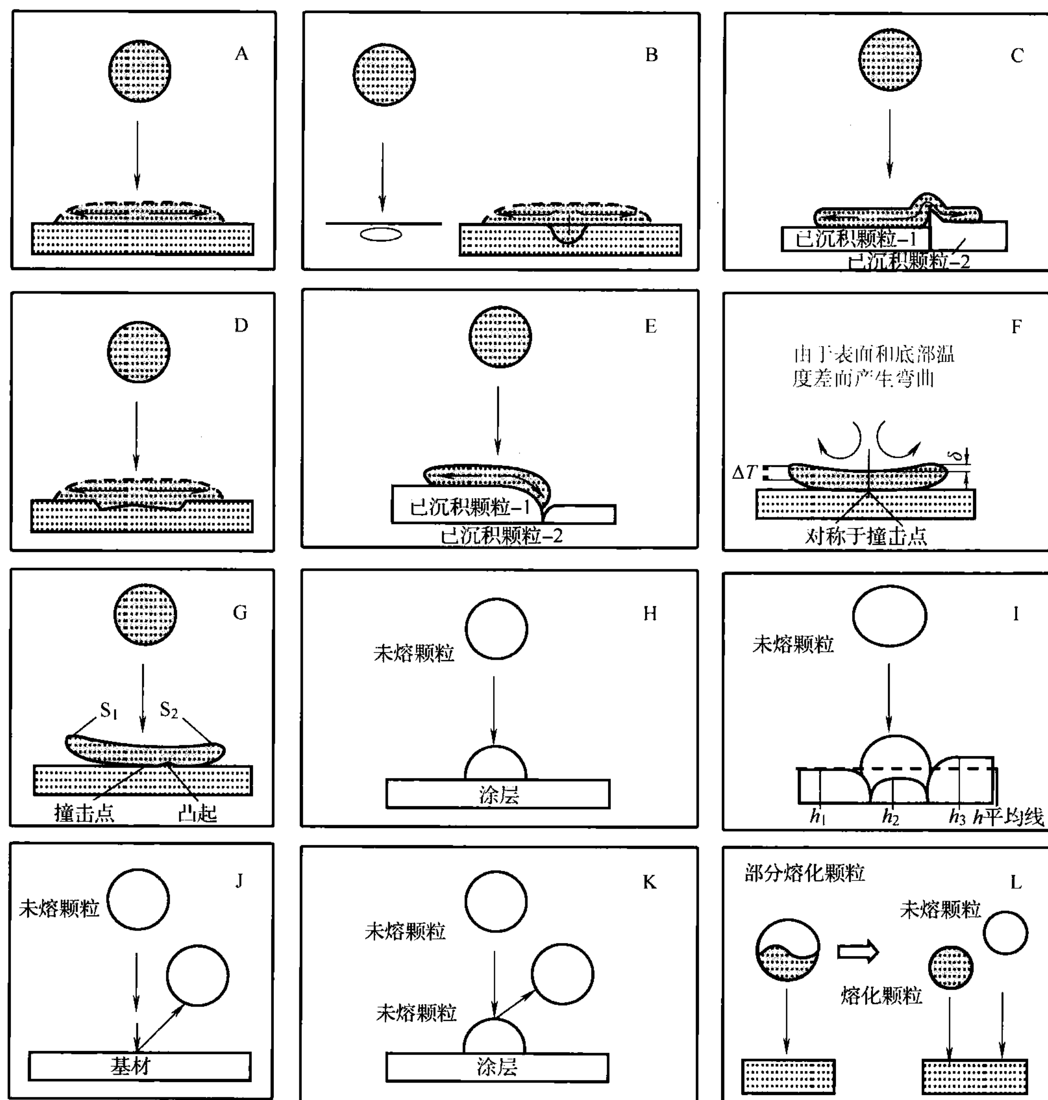


图6-9　颗粒撞击到基材上发生的不同情况（根据Doltsinis等，1998）

复印自I. S. Doltsinis, J. Harding and M. Marchese, ‘Modelling the production and performance analysis of plasma-sprayed ceramic thermal barrier coatings’, *Arch. Comput. Methods Eng.*, 5（2），59-166（1998），并得到CIMNE的许可

表 6-5 关于颗粒撞击到基材上可能发生的不同情况

情　形	规　则
A	表面形成的扁平粒子可按表 6-1 公式计算，基材表面维持原有形状
B	在扁平粒子下撞击处，基材有皮下气孔，在撞击点处气孔被锤击破坏，粒子紧贴表面
C	扁平粒子铺展时遇到死角，粒子将尽可能地填充空隙，然后从外表面流过（咬合作用）
D	扁平粒子覆盖了由其他粒子形成的表面起伏
E	扁平粒子遇到垂直落差，往下流动直到再次与表面接触表面为止
F	当扁平粒子撞击点在最高点，扁平粒子将发生向内的弯曲
G	扁平粒子下方有一个大的凸起点，粒子被凸起点别住，相对于凸起点发生弯曲
H	未熔颗粒在涂层中形成半球状颗粒
I	半球状颗粒在基材表面中心线上，中心线以下区域被粒子填充
J	未熔化颗粒不能粘附在基材表面，被反弹开
K	未熔化颗粒不能粘在其他未熔化颗粒上，当它们撞击到为涂层表面的熔化颗粒时被反弹开
L	部分熔化颗粒分成两部分：熔化部分按照 A ~ G 规则，而未熔化颗粒则依照 I，J，K 的规则

复印自 I. S. Doltsinis，J. Harding and M. Marchese，'Modelling the production and performance analysis of plasma-sprayed ceramic thermal barrier coatings'，*Arch. Comput. Methods Eng.*，**5**（2），59-166（1998），并得到 CIMNE 的许可。

6.1.3 晶粒形核、凝固和生长

凝固发生于液态颗粒与基材（或者已沉积的涂层）接触之后，凝固过程释放的热量从扁平粒子底部沿相对较冷的基材传走。如同前面介绍的一样，有时候凝固在扁平粒子变形（粘性流机制）结束较长时间后才完成，有时候，凝固过程比变形发生得更快一些（凝固机制），在一些极特殊情况下，这两个过程也可同时发生。扁平粒子底部的接触面充当热沉的角色，晶体结晶形核也是从这里开始的。对于第一个撞击到冷而且平的基材表面的颗粒，形核应该是非均匀形核[⊖]，晶体以柱状晶生长，需要考虑如下两个因素：

过冷效应，过冷效应使形核在温度低于熔点时发生。这种效果对于均匀形核更为显著。比如，Dyshlovenko 等（2006a）发现，在飞行中凝固的羟基磷灰石颗粒的过冷度的范围 $\Delta T/T_m=0.12\sim0.14$。Wilden 等（2001）观察到生长晶粒的枝晶（同时数值模拟了真空等离子弧喷涂镍颗粒在钢基体上的凝固过程）比小过冷度（也就是说，形核温度更接近于熔点）情况下的枝晶更为细小。

热阻，扁平颗粒底部与基材的热阻将阻碍热的耗散过程，并且使扁平颗粒的凝固过程减慢。在扁平颗粒下不同位置（见图 6-9，F 情况的弯曲效应）处的界面热阻有所不同，同时扁平粒子/基材与扁平粒子/扁平粒子（涂层）的 R_{th} 也是不同的。根据凝固速度的不同，凝固前沿可以是平面晶、胞状晶或者枝晶（Salimijaze 等，2005）。在涂层界面的非均匀形核处，冷却速度是最大的，最有可能形成的平面结晶组织，结晶前沿朝扁平粒子顶部快速移动，其速度在几个厘米/秒（McPherson，1981）至几米/秒（Sampath 和 Herman，1989）的范围内。在这种情况下，由于复辉效应（见图 6-8 及相关的介绍），残留液态金属的温度升

⊖ 非均匀形核从与熔体异质出处开始形核，比如冷的基材。均匀形核发生于在没有杂质的情况下。

高。凝固形成柱状晶结构（图6-10a）。

最近，很多研究者在采用不同喷涂方法喷涂不同材料时都观察到这种柱状晶组织（比如，Salimijazi 等（2005）真空等离子弧喷涂钛合金），一些年以前也观察到这样的组织（比如，Wilms 和 Herman（1976）在大气等离子弧喷涂氧化铝涂层中）。柱状晶的表面密度取决于基材的温度。根据 Robert 等（1998）的计算，等离子弧喷涂氧化铝应该在 20～80 晶粒/μm^2。原子力显微镜实验观察也证实了上述计算值。

但是，许多实验观察发现了图6-10b 样的细等轴晶（Sampath 和 Herman，（1989））。扁平粒子内形成这样结构可能是由于界面向基材（或者已经沉积的涂层）传热速度低所引起的，即由于界面热阻（由于基材氧化和/或表面粗糙）升高和/或基材温度的增加（Wilden 和 Frank，2005）导致这种结构的形成。在这种情况下，形核逐渐变成均匀形核（也就是说，在扁平颗粒内部形核），同时成分过冷效应更明显。在大气等离子弧喷涂钼的涂层中（Moreau 等，1992）和 Al_2O_3 +（3～5）% Y_2O_3（质量分数）的涂层中都观察到细小的等轴晶。Safai 和 Herman（1981）报道了大气等离子弧喷涂铝扁平粒子中心处发现了细小的等轴晶结构，“砖墙”结构还也可能是涂层再结晶所形成。这种结构被 Sampath 和 Herman（1989）等在真空等离子弧喷涂镍涂层中观察到。真空等离子弧喷涂过程随着基材表面高的温度，很容易发生再结晶。

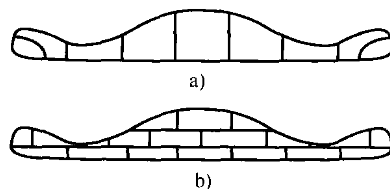


图6-10　扁平粒子凝固后可能的微观结构
a）柱状晶　b）等轴晶也被称为砖墙结构

如果，在扁平颗粒熔化和冷却过程中，没有形核核心形成，就会产生玻璃相或者非晶组织。这样的结构产生于：

- 在喷涂材料中添加易于玻璃化形成的组分，比如 Y_2O_3或者 SiO_2；
- 很高的冷却速度。

事实上，Wilms 和 Herman（1976）在氧化钇-氧化铝涂层接近基材的界面处，即热传导速度最大的地方发现了非晶相。

在快速凝固的过程中，一些晶体，例如，具有立方结构的金属，沿着择优的生长方向。因此，人们可预期柱状晶以某一种择优的方向垂直于基材生长，即俗称的织构。Sampath 和 Herman 在 APS 和 VPS 制备的 Ni 涂层和 NiAl 涂层中实实在在地观察到 <200>方向的织构。在涂层的背面，由于凝固速度更快，因此织构更为显著。由于喷砂处理使得表面产生大的表面粗糙度会降低织构的效果。热涂层中晶体的尺寸在几个纳米到一个微米之间（表6-6）。

表6-6　采用不同方法喷涂涂层得到的晶粒尺寸的实例

序　号	测试方法	喷涂方法	粉末成分（质量分数，%）	基材准备	晶粒尺寸	参考文献
1	TEM 观察	APS	Cr-17，Ni-2 Si-1，C-0.2，Fe-余量	铜基材，用液氮冷却	Fe 晶粒（体心立方）：3	Bhat 和 Herman，1982
2	X 衍射峰宽度	VPS	Cu	Al_2O_3 基材，喷涂前清洁并抛光	29～37（粉末 40）	Pawlowski，1980

（续）

序　号	测试方法	喷涂方法	粉末成分（质量分数，%）	基材准备	晶粒尺寸	参考文献
3	同上	APS	TiO_2	不锈钢，喷砂	金红石，29～43（初始粉末48～56）	Tomaszek等，2006
4	同上	液料喷涂	同上	同上	金红石，45（原始喷涂料中为58）	同上
5	AFM观测扁平粒子表面	APS	Al_2O_3	Cu，保持在573K	凝固柱状晶半径从53～101	Robert等，1998
6	TEM观察晶粒	VPS	Ti～余量，Al-（4.6～5.7），V-（4.0～4.3）	铜棒，保持温度在973K	100～1000	Salimijazi等，2005

热喷涂到淬冷的或者用液氮冷却的基材上（温度约为100K）会形成非常细小的3～10nm的体心立方铁晶体。由于真空等离子弧喷涂涂层的温度很高，可能会发生材料的再结晶，晶粒尺寸相对较大（表6-6第2行）。真空喷涂Cu的涂层与喷涂粉末中的晶粒尺寸大致相同，类似的，采用液料喷涂TiO_2金红石晶粒的尺寸与悬浮液的颜料中颗粒尺寸相当，后者反过来与粉末外部颗粒的尺寸是相当的。采用粗粉在大气等离子弧喷涂下得到的金红石晶粒要略小一些（表6-6中第4和第3行）。最后，原子力显微镜观察到Al_2O_3的柱状晶大约在53～101nm的范围内（表6-6第5行）。

6.1.4 结合机理

喷涂涂层最明显最常见的结合机理是扁平粒子与基材表面起伏不平处的机械咬合（图6-11）。基材表面的这些起伏是在喷涂前用喷砂或者其他方法产生的，（Laszlo，1961）。扁平粒子凝固时的体积收缩力会使它与基材紧密相连。

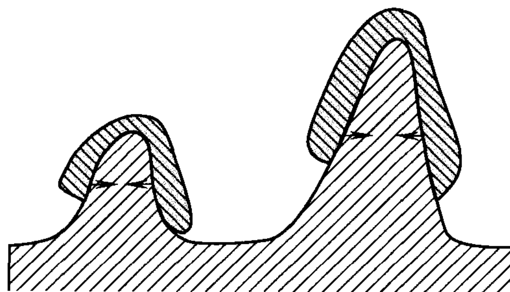


图6-11　扁平粒子与基材表面凸起处的机械咬合的示意图

但必须指出的是，扁平粒子在底部并不是与基材完全接触的。对于花瓣状的扁平粒子，这是很明显的，同时，对于薄饼状的扁平粒子由于弯曲（见图6-9，情况F）也是这样的。接触的区域有时候也被称为焊点（Kudinov，1977）或者活化区域（Steffen等，1991a），它占整个扁平粒子面积的一小部分（按照McPherson和Cheang的观点，大约是20%～30%）。显然，如果这种活化区域变大，涂层的结合强度会提高。形成薄饼状扁平粒子有助于提高接触活化区域。因此，根据Fukumoto等（2002）的理论，提高基体温度有助于增加这种类型的喷涂粒子并反过来提高涂层的结合强度。这一点事实上被Pershin等（2003）对钢基材上等离子喷涂镍涂层所证实。这些作者发现当基材温度从300增加至920K时，涂层结合强度从10MPa增加至74MPa（根据ASTM C633-79标准测试）。活化区

面积会由于如下原因而减小：

- 金属和合金涂层的氧化；
- 飞行中液态颗粒溶解的空气和等离子气体；
- 颗粒到达基材时所卷入的空气及气泡。

在初始喷涂材料中添加脱氧物质，可降低氧含量，可能有助于增加活化区域。这已被预合金化的 Ni + 5% Al（质量分数）粉末的喷涂实验所验证。Al 比 Ni 更容易氧化，因此可以防止后者不被氧化，在大气中喷涂这种粉末的涂层中含氧量要低于喷涂纯 Ni 的涂层。此外，这种粉末喷涂得到的扁平粒子主要是薄饼状，而纯 Ni 颗粒主要是花瓣状（McPherson 和 Cheang，1989）。另外提高活性区域的方法是在低氧的环境下喷涂（惰性或者低压下）。低压喷涂同样减小了飞行中液态颗粒吸收的工作气体，事实上，金属基体与真空喷涂的金属和合金的界面间没有发现任何孔隙的存在。另外，氧化物也可能源于基材在表面粗化阶段的氧化。除了真空喷涂采用真空中的电弧作用清除表面氧化物，其他的喷涂方法没有这样的可能性，所以基材在表面粗化处理和喷涂涂层之间总是会被轻微地氧化，局部氧化的微区可能：

- 变成扁平粒子咬合的点；
- 作为同样的氧化物溶解于液态的扁平粒子中；
- 与其他氧化物反应形成尖晶石结构。

对于形成尖晶石结构的氧化物，Steffens 等（1991）的实验曾观察到涂层中这种氧化物，但是并未在涂层界面所观察到。在活性区域，结合可能通过以下机理完成：

- 物理结合；
- 冶金结合；
- 其他类型的结合，比如外延生长。

外延生长是一种特殊的机理，它发生于喷涂材料与基体材料有相同或者相似的晶体结构，后面的讨论将主要集中于前两种结合机理上。

物理结合，是指基材与扁平颗粒的原子之间的范德华力（Steffens 和 Müller，1972），只有在二者间的接触足够紧密，才会产生物理结合。两个表面必须靠近至原子引力场任何距离，也就是说，小于 1nm。两个接触的表面实现物理结合的先决条件是（Zaat，1983）：表面是洁净的；表面是活化的，比如通过塑性变形；接触时是紧密的。

冶金结合，冶金结合可以有两种方式：扩散；扁平粒子与基材之间的化学反应。

扩散发生于快速凝固的扁平粒子中高浓度的空位处，扩散可以通过高的接触温度所引发，Kitahara 和 Hasui（1974）在铝基材上喷涂钼涂层和钨涂层上首次观察到了这种现象，这是因为钼（$T_m = 2893K$）和钨（$T_m = 3668K$）具有很高的熔点使得凝固时界面接触温度保持很高，T_c甚至有可能高于铝基材的熔点（$T_m = 933K$）。界面接触温度也可以由于颗粒撞击时候的放热反应而提高，Ingham（1975）讨论了两种类型的 Ni-Al 粉末（Al 核被致密的 Ni 所包覆，Ni 核被疏松的 Al 所包覆）在颗粒飞行过程中的放热反应，反应形成了 NiAl 和 Ni_3Al，Sampath（1987）指出，Ni-Al 粉末颗粒在普通大气气氛下飞行时，其组分可能更易于与氧反应（形成 NiO 或者 Al_2O_3）而不是其他反应。至于撞击时候的反应，由于凝固时间很短暂，这种反应发生的可能性很小。

喷涂颗粒与基材之间形成化合物有可能产生很高的冶金结合。Kitahara 和 Hasui（1974）

往铝基材上喷涂不同材料时发现了许多金属间化合物相。用大气等离子喷涂方法往低碳钢上喷涂钼或者钨时候观察到金属间化合物，比如 FeMo，Fe_2Mo 和 Fe_2W，Fe_7W。Zhuang 等（1988）也报道了钢基材上喷涂 Mo 涂层形成了金属间化合物相。

6.2 涂层生长

6.2.1 涂层生长的机理

热喷涂涂层的断面显示了逐层堆积的大量扁平粒子，如图 6-12 所示，涂层采用 F4 喷枪喷涂，喷涂功率 43kW，喷涂距离 90mm，粉末平均尺寸（*d*50）为 34μm，送粉速率 65g/min。

Al_2O_3扁平粒子的高度约为 4μm，因此可以算出扁平率为 $\xi=2.4$㊀。单个扁平粒子的覆盖面积大约是 $S=4900\mu m^2$。另外，若送粉速率已知，假定 50% 撞击到基材的粉末粘附于基材上，可计算得到约 1s 的时间上沉积到基体上的颗粒数目，约为 6.85×10^6 个颗粒/s。如果将扁平粒子并排排列，这些颗粒可以覆盖面积为 $340cm^2$，而通常喷涂区域粉末束斑直径约为 2.5cm，对应面积是 $4.9cm^2$，因此可计算出每秒约有 69 层颗粒（高度为 4μm）逐层堆积，涂层厚度可以高达 276μm。但是，实际喷涂时喷枪相对于基材移动速度较快，因此涂层的生长要慢得多。事实上，通常喷枪相对于基材中心线的移动速度等于喷涂点所移动的速度，每层沉积的扁平粒子数目，也就是喷枪每道扫过的扁平粒子数量，由扫描速度决定。以大气等离子弧喷涂氧化铝为例，选图 6-12 的工艺参数及上述数据进行分析，可以发现，当线扫描速度为：

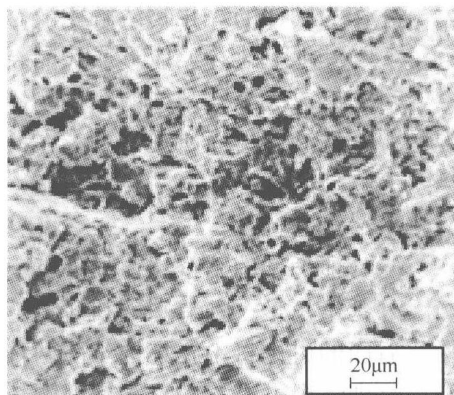


图 6-12 扫描电镜（二次电子）观察到的大气等离子弧喷涂 Al_2O_3涂层的断面

- 450mm/s 时，每层涂层沉积的扁平粒子数量为 3.8，单层厚度为 15μm；
- 900mm/s 时，每层涂层沉积的扁平粒子数量为 1.9，单层厚度为 7.6μm；
- 1800mm/s 时，每层涂层沉积的扁平粒子数量约为 0.9，单层厚度为 3.6μm。

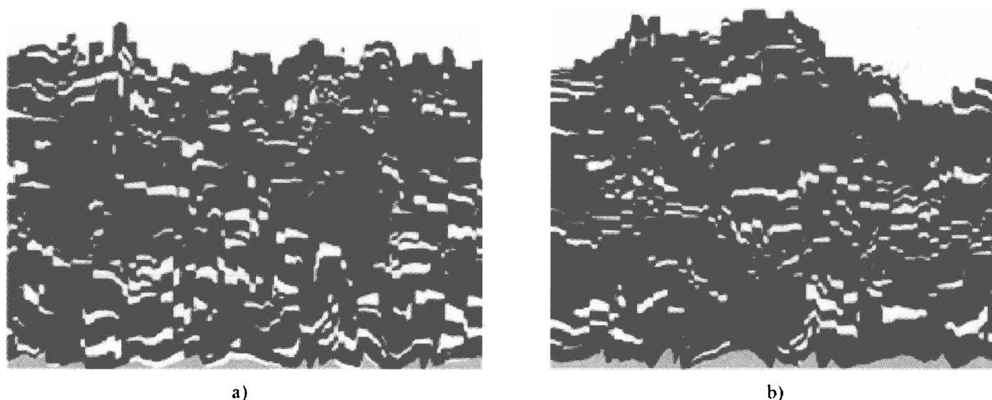
喷涂线扫描速度是喷涂工艺中一个重要的工艺参数，高的线速度所制备的单层厚度较小，但另一方面，喷枪可以更快地返回原来的喷涂点上，这将减少它与环境的接触，此外基材温度的变化也更小一些，反之，低的扫描速度，涂层生长更快，大的单道涂层厚度使得这层涂层底部和顶部产生较大的温差，因此，尤其对于热膨胀系数较大的材料，比如氧化锆，这样容易产生残余应力。最后，选择合适的线扫描速度是一个考虑了多因素的折衷。当喷涂圆柱形零件时候，线速度可以被分解成切向速度（枪移动的速度）和转速（圆柱形零件的移动速度），表 6-7 显示了对不同直径的圆柱的计算。

㊀ 简化计算中，假定氧化铝粉末尺寸相同，直径为 $d_p=34\mu m$，密度为 $\rho_p=4.0g/cm^3$。

表6-7　在不同直径圆柱上喷涂，为达到喷枪直线移动速度为1800mm/s时候需要的转速和扫描速度，假定圆柱每转动一圈，喷枪移动4mm

圆柱直径/mm	转速（1/min）	扫描速度/(mm/s)
50	689	46
100	343	23
150	229	15
200	172	11
250	137	9
300	115	8

沉积到基材上的粉末是空间分布的，其分布特征与高斯分布接近。当增加喷涂距离后，粉末的分布会更加发散，同样，当选择喷涂参数时候，需要考虑粉末的这种分布以避免涂层厚度出现周期性的变化。一种避免出现这种变化的方法是减小喷涂的每道之间的距离。随着涂层的不断生长，扁平粒子扁平和冷却时间随之减小，这是由于扁平粒子之间的接触热阻低于扁平粒子与基材之间的接触热阻（Moreau 等，1992）。可以用数值方法对涂层的生长过程进行模拟。Knotek 和 Elsing（1987）首先采用了用蒙特卡罗方法进行2维的模拟，用来预测涂层的微观结构。Ciroline 等（1991）和 Doltsinis 等（1998）采用了表6-5中的涂层生长法则对模型进行了进一步的发展。随后，这个模型相关的程序进行少量的改进并被用于等离子弧喷涂羟基磷灰石的生长，如图6-13所示，喷涂采用 SG100 喷枪，喷涂功率 24kW，气体 $Ar+5\%H_2$（体积分数），粉末平均直径（d_{50}）120μm，载气流量。



a)　　b)

图6-13　计算机模拟的羟基磷灰石涂层的截面

a）3L/min　b）3.5L/min（Dyshlovenko 等，2006a）

关于涂层生长的三维模拟工作刚刚开始，还正处于发展中，比如，对于等离子弧喷涂 ZrO_2（Wei 等，2004）和 Ni（Xue 等，2004）。

6.2.2　喷涂时涂层的温度

在喷涂过程中，基材与沉积的涂层被来自于喷枪和喷涂颗粒的热流所加热。表6-8给出了对加热热流更为细致的描述。热流取决于喷涂的方法，表6-9收录了一些大气等离子弧喷

涂和真空等离子喷涂的数值数据。在给出的例子中，大气等离子喷涂时候总的热流大约是 $2MW/m^2$，比真空等离子弧喷涂时要低[⊖]。

表 6-8 热喷涂过程中对基材加热的热流

热流方式	热流描述	方法
辐射	等离子射流向四周辐射	普通大气下等离子喷涂，低压下或者惰性气体环境下的等离子喷涂
对流	热流源于射流和焰流的对流，传热方向指向基材	普通大气下，惰性气氛下及低压下，真空环境下等离子喷涂，火焰喷涂，高速火焰喷涂，爆炸喷涂
扁平粒子凝固	熔化热释放，朝涂层和/或基材中更冷的区域方向	所有喷涂方法
扁平粒子冷却	产生于扁平颗粒冷却至平衡温度，传热方向朝涂层和/或基材更冷区域	所有的喷涂方法

表 6-9 大气等离子喷涂和真空等离子喷涂的热流密度

喷涂参数和热流密度	大气等离子弧喷涂		真空等离子弧喷涂
	Marynowski 等，1965	Mariaux 等，2003	(Lee，1983)
输入电功率/kW	30	21.5	65
工作气体流量/(L/min)	$Ar+5.6H_2$ (70)	$Ar+15H_2$ (45)	Ar + He
送粉速率/(g/min)	TiC	Al_2O_3 (15)	Cu
喷涂距离/cm	7.5	变化的	45
工作压力/hPa	1000	1000	79.8
辐射热流/(MW/m^2)	0.045	2（在射流中心），1.5 在离中心 2cm 处	—
对流传热/ (MW/m^2)	1.13		—
扁平粒子凝固热流和扁平	1.42	大约是等离子热流的	—
粒子冷却传热/(MW/m^2)		2.5%	
总热流密度/ (MW/m^2)	2.6		0.617

对流加热的热流密度 q_c 可以用下式表达：

$$q_c = h_c(T_g - T_s) \tag{6.17}$$

式中，T_g 是喷涂涂层表面处气体的温度，而 T_s 是涂层表面的真实温度。这种热流，以及辐射传热的热流，严重受制于具体的工艺参数。表 6-10 显示了大气等离子喷涂时不同喷涂距离及不同冷却方式（图 3-6）时的热流。采用有效的冷却气帘可以去除全部的对流传热热流，仅用压缩气流冷却即可使基材冷下来（表 6-10 中第 1 行）。在大多数情况下可以用压缩空气对等离子喷涂涂层和火焰喷涂（低速或者高速）涂层进行冷却，有时候在喷涂时候可采用低温液体进行冷却。冷却气以及喷枪相对于基材的移动会产生对流冷却作用，二者叠加于喷涂热流的对流加热。事实上，只有真空环境下的喷涂不能靠对流方式来进行冷却。这就

⊖ 相比而言，激光熔覆时候能量密度大约是 $10 \sim 10^4 MW/m^2$（Pawlowski，2003）。

是为什么采用这种喷涂方法时候基体温度相对较高的原因（Sampath，1993）。热流同样也是热传导公式中的边界条件（见第5章，公式（5.35））。Madejski（1976b）和Pawlowski（1981）采用一维的“半无限”体的简化解析法数值求解了大气等离子喷涂氧化铝的沉积过程。Bao等（2004）对火焰扫描碳钢基材喷涂聚合物进行了类似的计算。计算的温度以类似抛物线的方式上升，逐渐趋近一个稳定值，并随着喷枪的往复扫描有小的上下波动。更接近实际的是Madejski（1976c）建立的一个计算基材温度的二维解析模型。Ciroline等（1991）报道了一个数值的二维的模型，其中部分采用模拟涂层生长的大型软件。Pawlowski等（1982）对一维数值计算结果进行了实验验证，实验采用了一个带铟铅探测器的红外摄像头（图6-14）测量，实验结果表明氧化铝在室温下的发射率大约是 $\varepsilon=0.78\sim0.82$，在1270K的发射率为 $\varepsilon=0.42\sim0.45$。

表6-10 不同工艺参数时的对流热传导系数和辐射热流密度。

序　号	工艺参数	对流传热系数（W/（m^2K））①	辐射对流密度（W/m^2）
1	喷涂距离：6cm 冷却气体速度：110m/s 气帘速度：140m/s	$416-0.017\times T_s$	3470
2	喷涂距离：10cm， 无冷却气，无气帘	$1150-0.083\times T_s$	1250
3	喷涂距离：15cm 无冷却气，无气帘	$1040-0.113\times T_s$	555

注：喷涂输入功率保持在32kW，工作气体的气流量 $Ar+H_2$（70+15L/min）（根据Pawlowski等，1982）。
①回归方程中温度单位用℃。

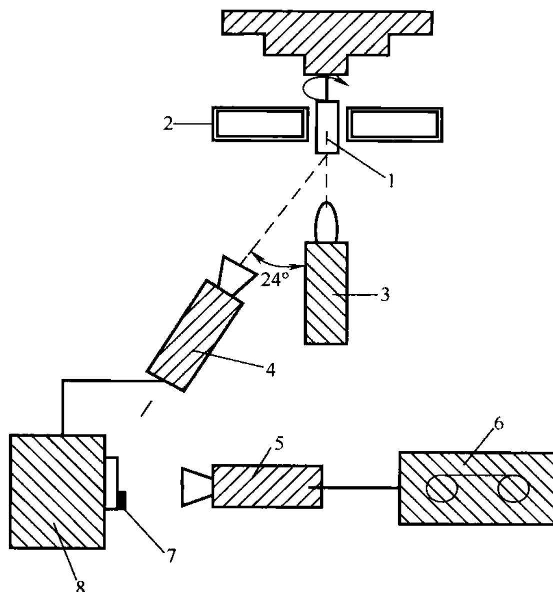


图6-14 Pawlowski等（1983）测量喷涂氧化铝涂层时表面温度的装置
1—基材 2—水冷板 3—等离子喷枪 4—红外摄像头 5—图像摄像头
6—磁记录器 7—计时器 8—显示部分

采用表 6-10（第 3 行）的喷涂参数，在碳钢基材和铜基材上喷涂氧化铝涂层的温度结果如图 6-15 所示。

当在铜基体上喷涂 15s 之后表面温度达到 $T = 670K$，而在碳钢上表面温度为 720K，差异的原因是铜基材有更好的热导率，对涂层温度场和基材温度场的了解是开始讨论喷涂过程中产生应力的先决条件。

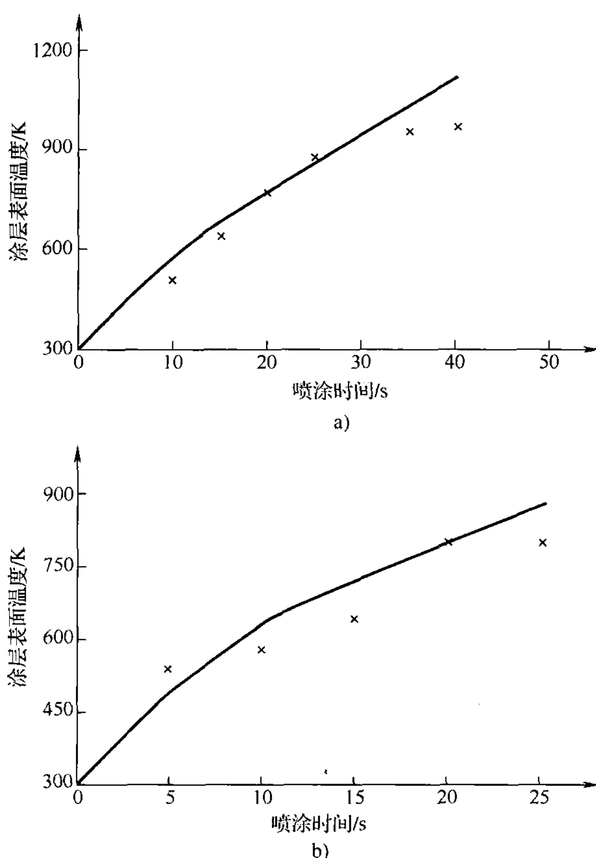


图 6-15 大气等离子喷涂 Al_2O_3 涂层时间与表面温度的关系，喷涂参数采用表 6-10（第 3 行）
a）铜基材 b）碳钢基材
实线—计算值 +—试验值

6.2.3 喷涂过程中热应力的产生

喷涂前基材的表面处理会产生应力，例如，喷砂在基材被处理表面附近产生很大的残余压应力（此处之后将变成涂层与基材的界面）。距报道在 AlSi9 合金表面下 100μm 处的应力为 -150MPa（Gadow 等，2005）而在 35CrMo4 钢基体表面同等厚度处应力为 -800MPa（Laribi 等，2003）。这种应力将附加在涂层沉积后的残余应力上，为了得到最后涂层的应力状态，需要将机械加工形成的应力累加到残余应力上。涂层沉积时候产生的应力，如 Clyne 和 Gill（1996）介绍的，残余应力可以被分成：

- 淬火应力，发生于扁平粒子的凝固阶段；
- 层间应力喷枪每道扫过时产生的应力；
- 冷却应力，喷涂结束后产生于涂层和基材中；
- 相变应力，当涂层与基材中有晶格转变伴随着密度的变化。

1. 淬火应力

淬火应力产生于喷涂颗粒撞击到基材上后变形凝固快速冷却至实际的温度的阶段。由单个颗粒转变成扁平粒子的应力总是拉应力㊀状态。拉应力的值，σ_q，可以根据下式得出：

$$\sigma_q = TEC_{co}(T_m - T_s)E_{co} \tag{6.18}$$

淬火应力测量时可以将涂层制备在薄板上，用原位检测薄板的形变曲率方法来进行测量，但必须知道涂层的弹性模量和泊松比（Kuroda 和 Clyne，1991；Kuroda 等，1992）。沉积在碳钢基材上的 NiCr 涂层应力值最大，并随着基体表面温度而升高，应力最小的是 Al_2O_3 涂层，这个差异可以通过陶瓷扁平粒子的微裂纹来解释，这种微裂纹有助于释放应力。在 Fan 等（2005）计算碳钢基材上喷涂 Ni 的淬火应力上也发现了同样的机制，他们观察到在

㊀ 本节所讨论的所有应力都是与涂层表面平行的方向（平面应力状态）。

扁平粒子内有大约200MPa的拉应力在基材靠近界面处转变成-100MPa的压应力。这样一个应力的突变增加了开裂的倾向，淬火应力可以通过沉积金属和合金的“蠕变”来释放。

2. 层间应力

如果单层涂层较厚（喷枪线扫描速度太慢或者送粉率太高）易于产生层间应力，尤其是喷涂低热导率材料涂层，比如氧化锆。每层涂层的表面与其界面的温度梯度过大而产生应力。这种应力通常带有开裂的特征，如图6-16所示，裂纹很可能是层间应力产生的。

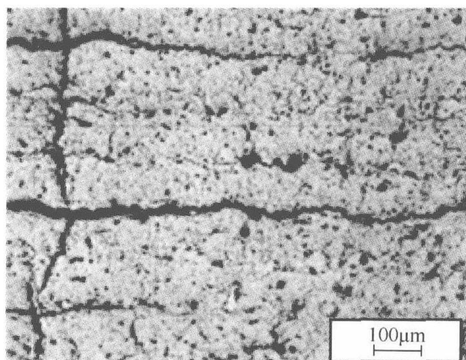


图6-16 带有裂纹的等离子弧喷涂 ZrO_2 +7% Y_2O_3（质量分数）涂层的光学照片（Pawlowski等，1983）

3. 冷却应力

当涂层喷涂结束后，在涂层与基材一起冷却的过程中，由于二者热膨胀系数（*TEC*）不一致将产生冷却应力。这类应力并不是热喷涂过程所专有的，很多教科书介绍了不同形状复合体内产生这类应力的理论和本构方程，比如Abramov（1961）、Kuroda和Clyne（1991）及Takeuchi等（1990）介绍了冷却应力的简化模型，尤其是适用于热喷涂的，模型中还考虑了淬火应力。他们的模型中假定喷涂后基体与涂层只有一个温度，这显然与实际不符。Ferrari等（1991）考虑了温度和热物性的梯度，建立了一个更为精巧的模型。冷却应力不能从淬火应力中分离出来，也不能从层间应力或者相变应力中分离出来。所有这些应力累积会变成残余应力。只有在某些特殊情况下，将上述某一种应力分离出来成为可能。比如，由于微裂纹机制，对于金属基体上陶瓷涂层的淬火应力只占很小部分。残余应力测量可以通过逐层去除薄板上涂层后测量薄板的变形量，然后通过逐步简单的数学计算得出应力沿涂层厚度方向分布（Hobbs和Reiter，1987）。对这种方法一个改进是采用电化学减薄涂层而不是基材，如Laribi等（2003）。另外的方法，采用转孔法，在涂层上钻“应力释放孔”然后测量孔附近处不同径向的应变，如Bialucki等（1986）和Gadow等（2005）所使用的方法。涂层表面处的残余应力㊀同样也可以用X-衍射方法测量。这种方法建立在应力使晶格结构以下列方式发生变形的假定上：

- 压应力减小晶胞的尺寸；
- 拉应力发生相反的作用。

Weglowski和Pawlowski（1981）曾使用过这个方法，Matejicek等（1998）的文章中对此进行过更详细的介绍。试验通过测试应变得出残余应力，为了计算残余应力，需要知道涂层的弹性模量和泊松比，以及热膨胀系数，相比较而言，泊松比和热膨胀系数变化不大，因此采用这种方法测量应力时需要知道涂层的弹性模量（Kuroda和Clyne，1991；Kuroda等，1992）。表6-11列举了热喷涂涂层残余应力的测量结果，对涂层应力方向的测量似乎基本上按照Takeuchi等人的模型（1990），它取决于基材的热膨胀系数（TEC_s）与涂层的热膨胀系

㊀ Matejicek等1998报道，X衍射对Ni空透深度约为16μm，对于ZrO_2约为8μm。

数（TEC_{co}）之间的关系：

- $TEC_{co} < TEC_s$涂层中的应力可能是压应力或者拉应力；
- $TEC_{co} \approx TEC_s$涂层中的应力是拉应力；
- $TEC_{co} > TEC_s$涂层中的应力是拉应力。

表 6-11　热喷涂涂层的平面应力（根据 Takeuchi 等，1990）

序号	参考文献	喷涂方法	应力测量方法	基材	涂层	工艺变量	应力方向	涂层残余应力，σ/MPa
1	Bialucki 等，1986	APS	钻孔法	$TEC_{co} > TEC_s$ 低碳钢	NiCr（80/20）	涂层厚度，d	拉应力	150-280，d 增加-σ 增加
2	Szieslo，1983	AS	转孔法	低碳钢	304 不锈钢	—	拉应力	表面处约 240
3	Matejicek 等，1998	APS	X-衍射	$TEC_{co} \approx TEC_s$ 钢	Ni + 16.5Cr + 5.5Al + 0.5Y	涂层厚度 200μm	拉应力	对 5 个试样 99 +/ −15
4	—	APS	X-衍射/钻孔法		Ni	涂层厚度 100μm	拉应力	62/241
5	—	VPS				涂层厚度 600μm	压应力	−116/ −55
6	Matejicek 等，1998	APS	X-衍射	$TEC_{co} < TEC_s$ 钢	ZrO_2 + 8% Y_2O_3	涂层厚度 200μm	拉应力	15 +/ −10 对于 5 个试样
7				钢/铝	Mo	涂层厚度：50 ~ 900μm，涂层温度 T_{co}：50 ~ 350℃	拉/拉压应力	−50 ~ +100/ −200 至 −200，T_{co}升高，σ 增加；d 增加，σ 降低

注：符号“−”对应压应力，符号“+”对应拉应力。

表 6-11 第 5 行的结果显示了与预期相反的结果，涂层内是压应力而不是拉应力。根据 Matejicek 及其合作者的分析，认为是真空等离子喷涂时的沉积温度要远高于大气等离子喷涂，根据他们的分析，高温使基材与涂层之间热膨胀系数的差异变得更大（镍的$TEC \approx 13 \times 10^{-6}$1/K，而钢的 $TEC \approx 14 \times 10^{-6}$1/K），使得这种情况对应于上述 $TEC_{co} < TEC_s$时涂层内产生压应力情况。YSZ 涂层具有小的应力（表 6-11 中第 6 行）是因为微裂纹释放应力机制。增加涂层厚度有两种可能效果：应力增加（表 6-11 第 1 行）和应力快速降低至一定值（表 6-11 中第 7 行），差异的原因可能是测试方法不同所致。Bialuki 等（1996）研究了涂层中应力随厚度不同时的变化，Matejicek 等（1998）研究了不同厚度涂层近表面处的应力。这些结果也表明测量得到的应力值有很大的不同（表 6-11 第 4 行）。另外，这两个研究小组在制备涂层时的沉积温度可能有较大的不同，提高沉积温度可能导致应力增加甚至改变它的符号。事实上，低温下淬火应力是主要的，而在高温下沉积，热的不匹配效应起主要作用，更可能产生压应力。这种情况对于二者有大的 TEC 尤为明显，如表 6-11 第 7 行中对钢基材（$TEC \approx 14 \times 10^{-6}$1/K）和铝基材（$TEC \approx 23 \times 10^{-6}$1/K）上的钼（$TEC \approx 6 \times 10^{-6}$1/K）涂层。采用强冷方法降低沉积温度，例如，低温介质，同样降低了层间应力，并可使单道涂层厚度增加，涂层沉积效率提高。同样也可以通过提高喷枪扫描速度来降低应力，另外两个工艺因素也会影响残余应力模式：

- 中间层；
- 后处理。

中间层可以减小合金涂层残余应力的变化（图6-17）并降低陶瓷涂层的残余应力（Weglowski和 Pawlowski，1981）。还可以通过在连接层和顶部陶瓷层之间使用化学成分与*TEC*处于二者之间的金属陶瓷层，进一步减小涂层的残余应力。这种方法对于在铝基材上沉积无裂纹的氧化铝涂层有重要的意义，这种涂层主要用于电晕辊上（Pawlowski，1991）。在后处理过程中，由于相变应力，涂层可能产生开裂，但是另一方面，后处理也可能减小残余引力（图6-17）。

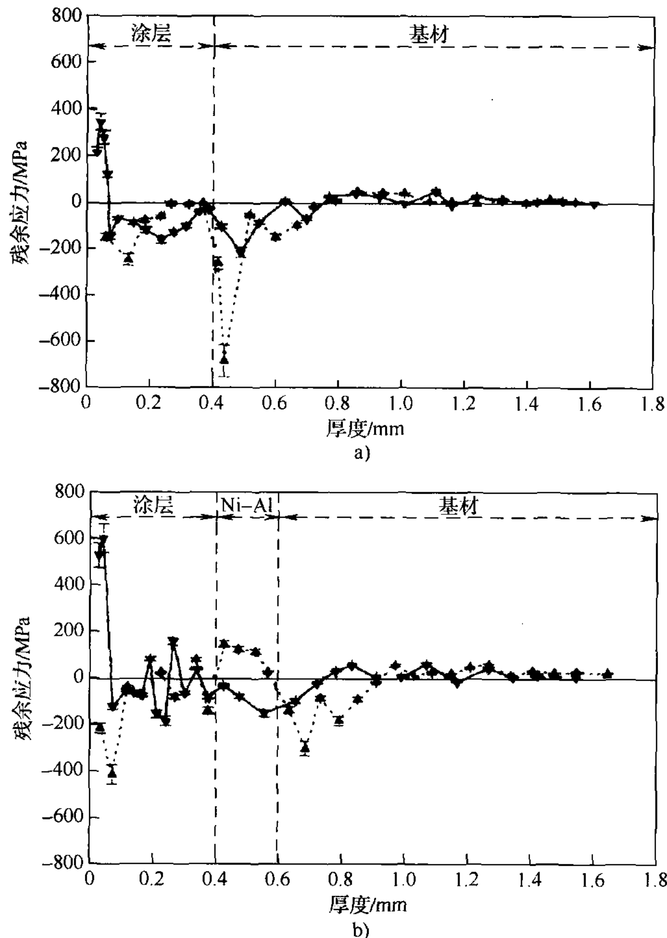


图6-17 采用平板变形方法测量的电弧喷涂 Cr-Ni 和 Cr-Mn 钢涂层的残余应力分布

a）直接喷涂于35CrMo4钢基材上 b）喷涂于 Ni-Al 连接层

▲—喷涂态 ▼—喷涂后在1120K温度处理1h

复印自 *J. Therm. Spray Technol.*，12（2），2003，234-239，'Metallurgical characterization and determination of residual stresses of coatings by thermal spraying'，M. Laribi，A. B. Vannes，N. Mesrati and D. Treheux，图7，复印得到斯普林格科学与贸易媒体的允许

4. 相变应力

后热处理温度高于相变温度时候就易于产生相变应力。这种应力可以通过式（6.19）计算得出（Kingery 等，1976）：

$$\sigma = \frac{E_{co}\left(1 - \frac{\rho'}{\rho''}\right)}{3(2\nu_{co} - 1)} \tag{6.19}$$

公式中 ρ' 和 ρ'' 是涂层材料相变前和相变后的密度，比如喷涂态的裸氧化铝涂层加热至1373K。在这个温度下，密度 $\rho' = 3.67\text{g/cm}^3$ 的 γ 相转变成密度 $\rho'' = 3.98\text{g/cm}^3$ 的 α 相，就会产生这种应力。

6.2.4 涂层表面

热喷涂涂层表面含有完全熔化的扁平粒子，部分熔化及未熔化的颗粒，如图 6-18 所示。

涂层表面具有粗糙的特点，其表面粗糙度随着颗粒直径（或丝材直径）增大而增加，并随着颗粒撞击时候速度和温度的增大而降低。此外，基材的表面粗糙度也在一定程度上影响涂层表面的粗糙度。本书作者的经验是，光滑的基材会形成更光滑的涂层，不过也有一些作者有不同的观点（Smyth 和 Anderson，1975）。

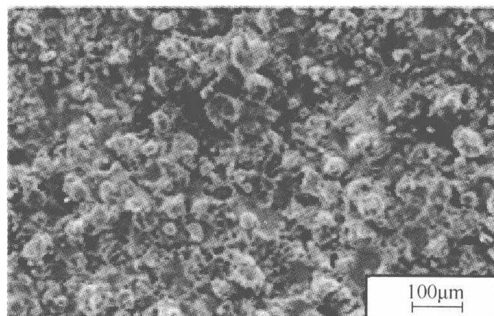


图 6-18 大气等离子弧喷涂 Cr_2C_3 +25% NiCrAlY（质量分数）涂层表面电镜（二次电子相）照片（Nykiel 和 Pawlowski，2004）

6.3 涂层的微观结构

6.3.1 晶相成分

尽管相图在材料工程领域有很广泛用途，但是在热喷涂领域的应用却很有限。知道原始粉末的成分后预测涂层的物相成分远远比简单分析相图更复杂，其主要困难源于：

• 扁平粒子的快速凝固及冷却，经常在凝固过程中形成非晶相，或者在冷却过程中形成亚稳相；

• 由于“多组元”粉末的选择性蒸发使得加工过程在相图中的位置（换句话说，即化学成分）发生变化；

• 由于化学反应（氧化反应、还原反应、脱碳反应），所以还要参照其他的相图。

涂层的物相成分，由以下全部的工艺因素所决定：

• 初始粉末的成分、物相以及颗粒的形貌，其中颗粒的形貌由粉末制造方法决定（见第 1 章中）

• 喷涂工艺，尤其是喷涂气氛以及所有可能影响到颗粒凝固过程冷却速度的工艺参数。这两个过程是颗粒转变成喷涂涂层中扁平颗粒整个热过程不可分割的组成部分。初始粉末在几微秒的时间内熔化、蒸发，然后，在撞击基材后变形，凝固及冷却至涂层的温度，最后，扁平颗粒冷却至室温（见图 6-19）。

• 后处理可能伴随有涂层的再结晶。高能束，比如使用激光，可能形成涂层熔化，从而形成新的物相。

1. 粉末的成分及形貌

这里选择 NiAl 粉末为例，讨论粉末成分和形貌的影响。这种粉末是标准的连接层材料，同时也可用于抗高温和抗腐蚀场合。NiAl 粉末可以用下列方法制造㊀：

- 疏松包覆，小的铝颗粒粘附在镍核上，得到圆形颗粒，其宏观化学成分为 Ni +5% Al（质量分数，下同）；
- 致密包覆，在铝芯核上形成连续的镍层，形成球形颗粒，宏观化学成分为 Ni + 20% Al；

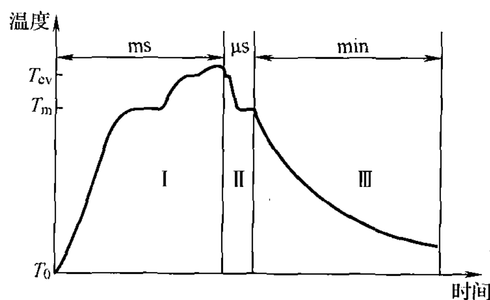


图6-19 单个颗粒转变所经历热过程的，颗粒进入焰流/射流后（Ⅰ区），凝固形成扁平粒子（Ⅱ区），冷却至室温后以层状结构组成涂层（Ⅲ区）

- 水雾化，颗粒形状为不规则圆形，微观和宏观成分是 Ni +5% Al（质量分数）；
- 气雾化，产生球形颗粒，微观和宏观成分都是 Ni +5% Al（质量分数）。

Sampath 等（1987）采用大气等离子喷涂和真空等离子喷涂对这些方法制备的粉末的喷涂涂层的微观结构进行过研究，更多细节如表6-12 所示。在真空中喷涂的涂层的成分源于镍与铝的反应（如果它们发生了反应，并不完全是金属间化合物）或者与初始粉末一致。大气环境下喷涂则包括原始组分与空气中氧反应所形成的，镍的氧化物，铝的氧化物（包覆粉末形成的涂层）或者 Al_2O_3和 α - Ni 的固溶体（在气雾化粉末喷涂涂层）。对物相成分起最主要作用的是喷涂气氛，氧化发生于粉末颗粒飞行中或者颗粒撞击到基材上的过程中（扁平粒子）。总之，在没有氧或者氧化物的情况下，镍和铝会形成金属间氧化物。

表6-12 采用 X-衍射和电子能谱分析的大气等离子弧喷涂和真空等离子弧喷涂不同制备方法和不同化学成分的 NiAl 涂层的物相成分（根据 Sampath 等，1987）

粉末化学成分（质量分数,%）	粉末制造方法	喷涂方法	粉末的晶相	涂层中的结晶相①
Ni +5Al	疏松包覆	APS	α-Ni（固溶体），Al	α-Ni，NiO 及微量 Al 和 Al_2O_3
		VPS		α-Ni，微量 Ni_3Al，NiAl 和 Ni_2Al_3
Ni +20Al	致密包覆	APS		α-Ni，NiO，Al 和 Al_2O_3
		VPS		α-Ni，Ni_3Al，NiAl 和 Ni_2Al_3
Ni +5Al	气雾化	APS	α-Ni	α-Ni 和 Al_2O_3
		VPS		α-Ni
	水雾化	APS		α-Ni 和 Al_2O_3
		VPS		α-Ni

注：复印自 ASM International 并得到允许，Sampath *et al.*，1987，*Thermal Spray: Advances in Coating Technology*，D. L. Houck（Ed.），ASM International，Materials Park，OH，USA，pp. 47-53。

①选取衍射的最强峰。

2. 涂层制备过程

喷涂过程中下列因素会影响喷涂涂层的物相成分：

- 颗粒在焰流/射流中的温度超过熔点，因此会造成多组元成分有选择性的汽化，比如

㊀ 更多的关于粉末制造方法见第1章。

$YBa_2Cu_3O_x$中 CuO 的蒸发；

- 射流/焰流中的气体与飞行颗粒表面及颗粒形成的扁平粒子之间的反应，典型的现象是还原反应和脱碳反应；
- 扁平粒子内的形核和凝固形成亚稳相，前者取决于形核能量，后者取决于扁平颗粒的温度与尺寸；
- 扁平颗粒的快速冷却。

关于这几点，下面将对结合如下一些材料进行具体讨论，所选择的材料中有三种难熔氧化物陶瓷，Al_2O_3，TiO_2，和 ZrO_2，两种低温多元氧化物，$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$（羟基磷灰石）和 $YBa_2Cu_3O_x$ 以及与 Co 或者 CrNi 与被广泛用于耐磨涂层中的重要的碳化物 WC 复合制备的金属陶瓷。

（1）Al_2O_3　Al_2O_3是难熔而且非常稳定的陶瓷（它的熔点，$T_m=2327K$，标准生成焓，$\Delta_f H^\circ=-1675.7kJ/mol$），因此，在喷涂时候这种氧化物的成分很难改变。一些研究者指出接近基材的氧化铝的扁平粒子在凝固过程中形成非晶相（Wilms 和 Herman，1976）。氧化铝相对于初始材料的改变发生在扁平粒子的凝固阶段。这个过程形成了 γ-Al_2O_3，而不是 α-Al_2O_3。McPherson（1973）将这种形成过程归为液相形成 γ 相的形核能量低于 α 相。涂层中 α-Al_2O_3源于未熔颗粒中，如图 6-20 所示，喷涂采用等离子喷涂，F4 喷枪，喷涂功率 43kW，喷涂距离 90mm，图像分析法分析未熔颗粒约占 4.4%，孔隙率约为 9.8%。初始粉末采用熔炼烧结法制造，尺寸 $-45\sim+22.5\mu m$。

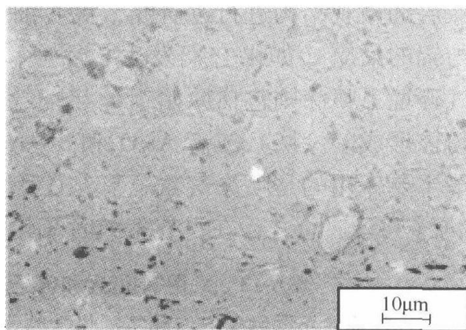


图 6-20　用于电晕辊的氧化铝涂层的光学照片

也可能通过将氧化铝与其他氧化物（比如氧化锆）陶瓷复合得到 α 相，这样的复合改变了形核势垒的高度。

（2）TiO_2　TiO_2是一种相对不太难熔的氧化物，其熔点 $T_m=2143K$，标准生成焓 $\Delta_f H^\circ=-944.0kJ/mol$。这种材料经常被用于化学光催化涂层以及电容器中的电介质层，目前也正被作为电子发射材料进行研究（Tomaszek 等，2007）或者光催化材料（Toma 等，2005）。这种氧化物陶瓷经常与其他氧化物进行复合（Al_2O_3，Cr_2O_3），比如，$Al_2O_3+13\%TiO_2$，其液相熔点比其中难熔组分要低得多。商业化的 TiO_2粉末通常采用熔炼破碎方法制造，主要是金红石相和以 $Ti_xO_{2x-1}(5<x<9)$ 等形式存在的马格涅利相低价氧化物（Berger，2004）。等离子喷涂粗粉（平均尺寸，$d_{vs}=23\mu m$，如图 6-21a，金红石晶粒尺寸，$d_{cr}=48\sim56nm$）涂层成分与初始粉末接近，为金红石相（晶粒尺寸，$d_{cr}=29\sim43nm$，明显低于原始粉末中的晶粒尺寸）和低价态氧化物。

当等离子喷涂同样的粉末但颗粒更细（球磨 8h 至平均尺寸 $d_{vs}=0.45\mu m$，金红石晶粒尺寸 $d_{cr}=58nm$，制成水悬浮液，见图 6-21b），涂层晶相则是金红石（晶粒尺寸，$d_{cr}=45nm$），锐钛矿，和低价态氧化物的混合物㊀。Tomaszek 等（2006）采用拉曼光谱证实了锐

㊀ Hermann，最近在 2005 年德国 Bochum 大学一次会议上指出等离子喷涂涂层中含有板钛矿结构，板钛矿与金红石和锐钛矿一样，也是 TiO_2 可能的一种结晶形式，但是这一点在热喷涂涂层的文献中很少提到。

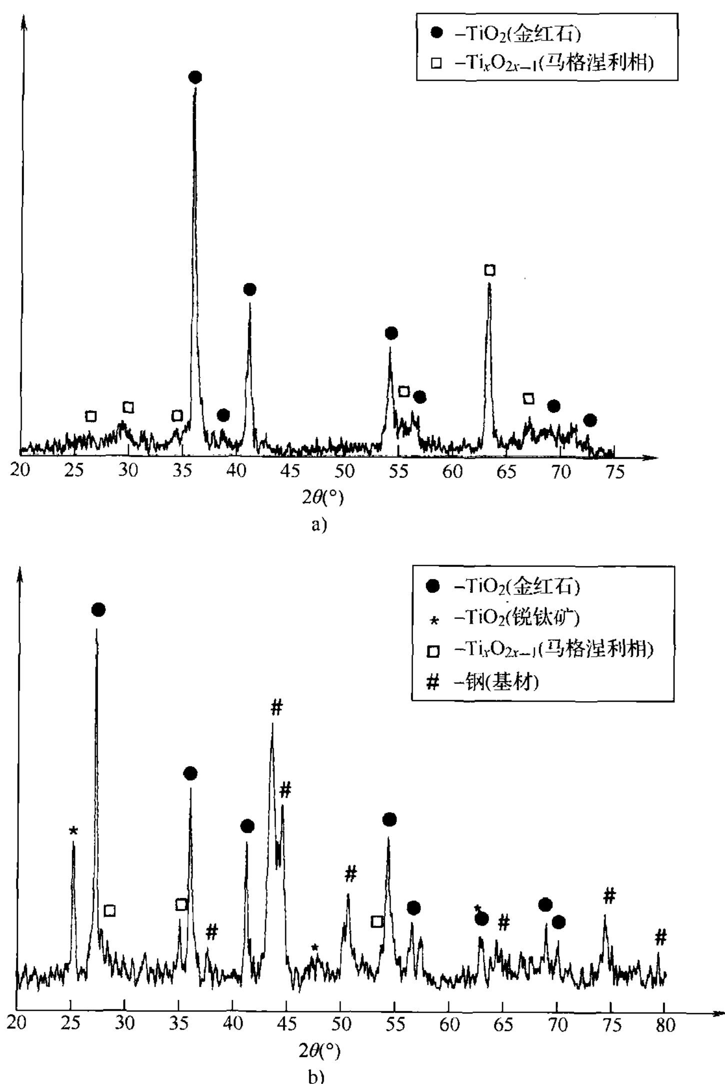


图6-21 等离子喷涂涂层的X-衍射图（Tomazek 等，2006）

a）TiO_2粗粉 b）TiO_2细粉制成水悬浮液

钛矿相的存在，Toma 等（2005）对于类似的颜料采用同样的方法进一步证实了这个相的存在。另外，锐钛矿并不是所预期一样，在理论配比的 TiO_2 熔化相在平衡条件下凝固产生的，它的形成，可能是液态颗粒撞击后快速凝固产生的。Li 和 Ishigaki（2002）计算了金红石和锐钛矿形核临界能随温度变化，给出了这种解释。他们的计算表明，当温度低于 2075K 时候会以锐钛矿形式形核，但是超过这个温度，则以金红石形式形核。另外，过冷是在喷涂条件下凝固过程中的固有现象。因此，凝固温度预计要比平衡条件下要低一些。最近对于羟基磷灰石涂层的计算也表明了它的凝固温度相对于平衡条件下略有降低，$\Delta T/T_m=0.12\sim0.14$（见6.1.3节）。由于在平衡条件下，金红石的熔点为 $T_m=2143K$（Samsonov，1978），这样相对熔点的下降大约为 $\Delta T=260K$，在喷涂情况下，凝固温度可能约为 1880K，甚至更低。因此，在扁平粒子凝固过程中有可能形成锐钛相。但是在涂层冷却过程中，锐钛矿还可能再

次转变成金红石相，这种转变对于大颗粒来说更为明显，由于大颗粒具有更多的潜热，因此凝固速度要稍慢一些。因此，在悬浮液喷涂涂层中的超细颗粒可能含有锐钛矿相，而粗粉则主要是金红石相。悬浮液喷涂涂层中的金红石相可以解释为涂层中未熔的大颗粒，这些颗粒甚至在涂层表面中观察到。由于锐钛矿相的形成并不依赖于初始粉末的物相成分，这个原因可有效说明 Toma 等（2005）的研究结果，还必须强调的是，锐钛矿在催化涂层的场合下比金红石相更有用。

二氧化钛在粉末熔化过程中会失氧，因此，粉末在喷涂时候以金红石相结晶，可预期在涂层中会得到如马格涅利相的低价态氧化物。事实上，这只是在等离子液相喷涂金红石颜料悬浮液观察到的。低价态氧化物伴随着金红石（可能来源于未熔颗粒）及由于上述原因所形成的锐钛矿结构。

(3) ZrO_2　ZrO_2 是一种难熔的材料，它的熔点 T_m = 2983K，标准生成焓，$\Delta_f H^\circ$ = -1100.67kJ/mol，通常氧化锆的使用中掺杂了一定的稳定剂（CaO 或者 Y_2O_3）以避免发生相变（图 6-22）。因为在加热和冷却过程中发生相变，会产生对涂层不利的应力（见 6.2.3 节）。

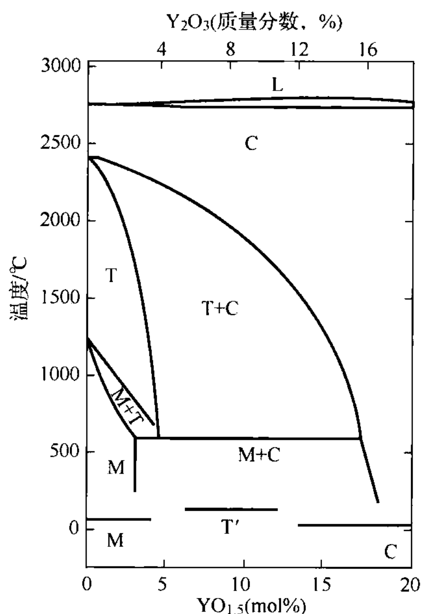


图 6-22　氧化钇稳定氧化锆相图

L—液相　M—单斜相　C—立方相　T—四方相

T′—不可相变四方相（根据 Alperine 和 Lelait，1992）

复印自 'Microstructural investigation of plasma sprayed yttria partially stabilised zirconia', S. Alperine and L. Lelait, *International Gas Turbine Aeroengine Congress Exposition*, Cologne, Germany, 1-4 June, 1992, Paper 92-GT-317 并得到 ASME International 的允许

最为常见的等离子喷涂氧化锆涂层是含有 6% ~12% Y_2O_3的 ZrO_2 粉末。涂层中形成稳定的四方相 T′相，这种相的形成过程是：

- 液态的含 8% Y_2O_3 的氧化锆扁平粒子在约 2970K 温度下凝固，冷至 2700K 时是立方相；
- 在这个温度，将形成可相变的四方相 T（含有少量立方相）；
- 最后，在大约 800K 时，应该会发生马氏体相变，四方相转变成单斜相（含有少量立方相）。但是，实验观察到的是形成了无相变的 T′相。

McPherson（1989）分析这种物相形成的原因是由于扁平粒子晶粒尺寸很小，马氏体转变温度降低至室温下。

(4) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$　大气等离子喷涂是在钛合金上喷涂羟基磷灰石涂层最为广泛使用的方法。这种“多元氧化物”在相对较低的温度下有很多转变。在等离子射流中的热处理会引起脱羟反应，使羟基磷灰石发生高温下的分解。脱羟会形成（随着温度的升高）：

- 氧磷灰石（OA），$Ca_{10}(PO_4)_6O$；
- 氢氧磷灰石（OHA），$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}O_xV_x$，V 指的是空位。

高温分解会形成不同的钙磷灰石结晶相，比如氧化钙（CaO），α-磷酸三钙（α-TCP），

α-$Ca_3(PO_4)_2$，β-磷酸三钙（β-TCP），β-$Ca_3(PO_4)_2$，磷酸四钙（TTCP），（$Ca_4P_2O_9$）和/或非晶磷酸钙（ACP）。结合图6-23的相图，考虑到低温下可能的氧化物（P_2O_5）的蒸发，可以对形成的分解相有一个预判。

颗粒撞击到冷的基材时晶粒的快速凝固会使涂层保留了一些高温相，颗粒中液相部分在撞击时转变成涂层中的非晶相（Dyshlovenko等，2006a）。喷涂态涂层中HA，OA-OHA，TTCP，α-TCP及ACP所占的比率会影响它们在生理学溶液中的溶解，是影响涂层生物学性能最重要的因素，（Weng等，1997）。使得涂层中成分的变化（图6-24）源于单个扁平颗粒的热过程。

涂层中典型的扁平颗粒中可能的相成分如图6-25所示。

采用热处理可将非晶相再次转变成结晶羟基磷灰石。用连续CO_2激光处理可以恢复涂层中的结晶度，减少非晶相的含量（图6-26）。

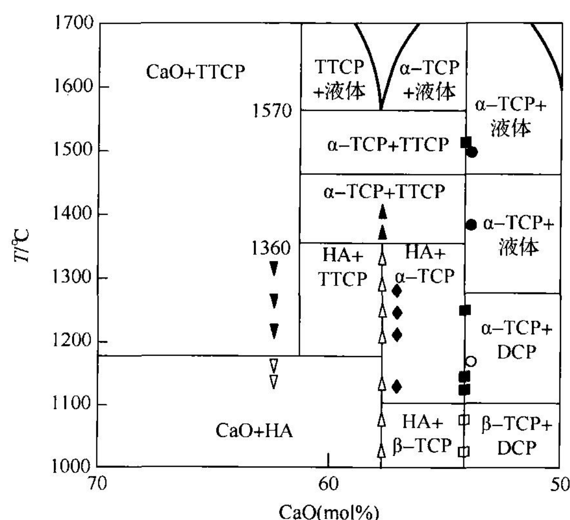


图6-23 CaO-P_2O_5在水蒸气压力500mmHg下的相图（见书中不同相的缩写）（根据Ribaud，1973），复印自P. V. Ribaud，'Composition et stabilité de phases à structure d' apatite dans le système CaO-P_2O_5-oxyde de fer-H_2O à haute température'，*Ann. Chim.*，**8**，1807-1813（1973）得到Lavoisir SAS的允许

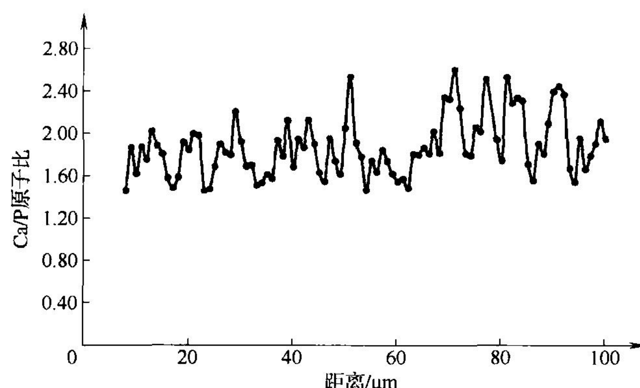


图6-24 大气等离子弧喷涂HA涂层中线扫描Ca/P原子比（Deram等，2003）

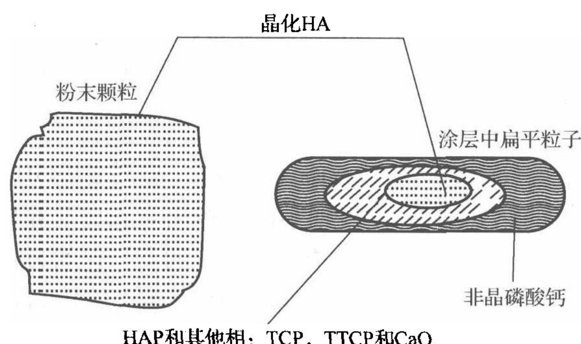


图6-25 等离子弧喷涂一个HA粉末颗粒得到的扁平颗粒中可能的相成分

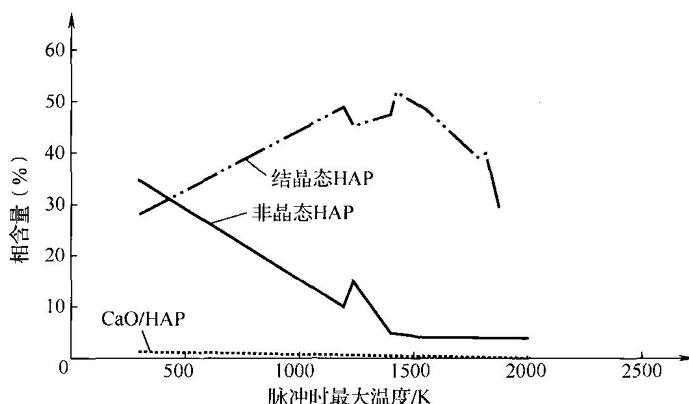
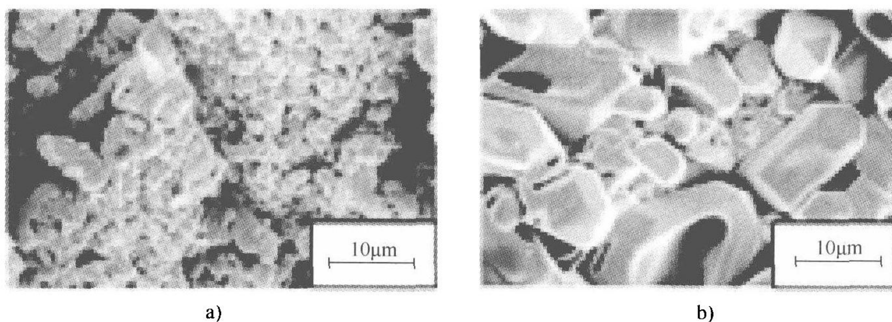


图 6-26 等离子弧喷涂 HAP 涂层经过 CO_2 激光处理后不同的相含量，激光处理通过调整脉冲时间来提高温度（初始喷涂态涂层结晶度大约是 30%）（Ranz 等，1998）

复印自 Ranz *et al.*，1998，*Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*，C. Codet (Ed.)，ASM International，Materials Park，OH，USA，pp. 1343-1351 并得到 ASM International 的允许

（5）$YBa_2Cu_3O_{7-x}$高温超导材料 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$（YBCO）在 $T=90K$ 发生转变，也就是说，转变温度高于液氮温度 77K。通常采用煅烧方法制备 YBCO 粉末，粉末晶粒为斜方晶，成分为超导成分，也就是 $YBa_2Cu_3O_x$（见第 1 章，图 1-20）。差热分析（图 1-20）显示粉末在约 1270K 温度时发生明显的熔化（Pawlowski，1990）。这些结果与 Roth 等（1987）发表的数据相符。在大气等离子喷涂时，粉末结晶形成非常细小的亚稳态立方相晶粒，图 6-27a)。



a) b)

图 6-27 YBCO（二次电子）

a）喷涂态 b）在 1220K 下热处理 3h 后的扫描电子图像

制备粉末采用煅烧，宏观成分为 $YBa_2Cu_4O_{7-x}$（$x \leqslant 0.5$），颗粒尺寸在 −56 +28μm。涂层采用 SG-100 喷枪喷涂，电功率 42kW，喷涂距离 100mm，涂层有宏观成分 $YBa_2Cu_4O_{5.6}$

当立方相重新暴露于大气中会转变成 YBa_2CuO_5 相（见图 6-28 中的相图）。

在高于 1120K 温度下的热处理 3h 使得细小的先析出立方相晶粒转变成斜方晶相。

（6）WC WC，大量用于耐磨涂层，含有大约 6% 的 C，它的显微硬度是 2400HV。W_2C 含有大约 3.16% 的碳，硬度更高（3000HV），但是更脆一些（DeVillier Lovelock，1998）。纯的 WC 在大气环境下不会熔化，而是在 3050K 以上的温度会分解成液相和石墨（图 6-29）。

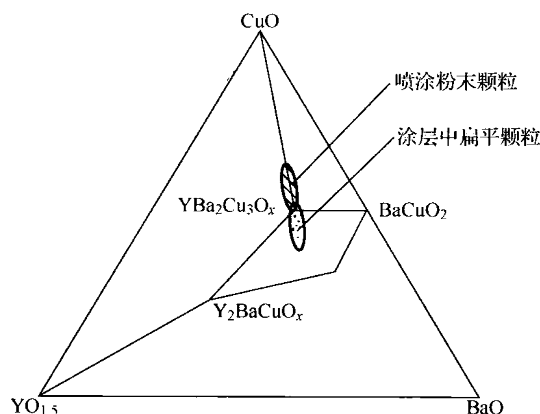


图6-28　在大约1223K下的平衡相图，显示不同物相（Roth，1987的研究中确认）的连络线及粉末中（固相反应）和喷涂态涂层（由于CuO优先蒸发）可能的成分变化

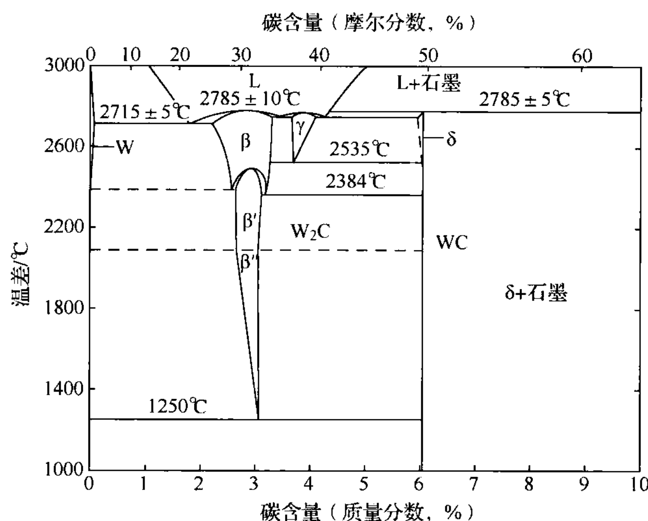


图6-29　W-C二元平衡相图（源自De VilliersLoelock，1998）

复印自*J. Therm. Spray Technol.*，**7**（3），1998，357-373，'Powder/processing/structure relationship in WC-Co thermal spray coatings：a review of the published literature'，H. L. De Villiers Lovelock，图1b，复印得到斯普林格科学与贸易媒体的允许

WC主要与Co（较少与Ni，NiAl或者NiCr）一起复合成金属陶瓷材料进行喷涂，颗粒中的晶粒尺寸在1～10μm范围内。在等离子弧喷涂或者高速火焰喷涂过程中，会发生如下现象（De Villiers Lovelock，1998）：

- 脱碳，形成W_2C甚至是W；
- WC与Co反应形成如Co_3W_3C一类的化合物；
- 脱碳的W的氧化形成WO_3；
- Co的选择性蒸发，主要是在大气等离子弧喷涂过程中观察到。

上述现象主要决定于粉末制造方法（铸造破碎，烧结破碎，喷雾干燥及致密化）和喷涂方法（APS和HVOF）。

6.3.2 涂层不均匀性

喷涂涂层总是不均匀，因为它们是采用不同尺寸的粉末喷涂的。此外，粉末颗粒的形貌及其化学和相成分也不总是完全相同的。比如，Cr_2O_3粉末中包含少量还原成更低价态的氧化物，使得涂层含有金属铬（图6-30）。

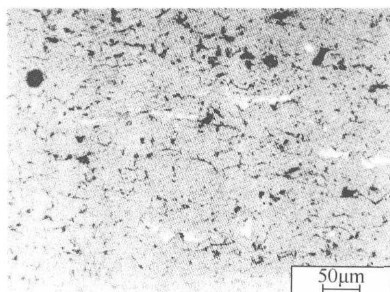


图6-30 抛光的大气等离子弧喷涂氧化铬涂层截面的光学照片（亮场）
粉末（见第1章，图1-4）用F4喷枪喷涂，功率50kW，工作气体Ar + H_2，流量分别为60 + 12L/min

送粉器也并没有以一种非常恒定的方式将粉末送入喷枪中，同样，在丝材喷涂方法中（AS或者FS-丝材），在丝材尖端形成的颗粒尺寸可以在5 ~200μm范围内变化（Höhle等，1983）。在大气等离子弧喷涂和真空等离子弧喷涂方法中，电弧在喷嘴内窜动会使焰流温度和速度随时间变化而变化。向焰流中径向送粉也会由于颗粒尺寸的分布产生在焰流和射流中颗粒速度和温度的变化。

正是由于由于上述因素，颗粒到达基材处时速度有很大的不同，颗粒状态可以是：

- 熔化的；
- 部分熔化的；
- 固态的。

熔化颗粒将形成了薄饼状或者花瓣状扁平颗粒，只是在底部有部分面积与基材（或者已沉积涂层）接触，在这样的扁平颗粒间的间隙大约是在0.01μm ~0.1μm（McPherson和Shafer，1982）。

部分熔化或者固态颗粒与已沉积的涂层之间并不能很好地结合。事实上，在这样的颗粒接触处，往往产生尺寸几个微米的孔隙，孔隙的分布是双模分布[⊖]（图6-31），当喷涂参数优化后能使大多数颗粒熔化，孔隙的分布变为在0.01 ~0.1μm区间的单模分布。

Bartenev（1977）观察到采用爆炸喷涂的氧化铝涂层中孔隙的双模分布，可以认为所有喷涂涂层都有着这种特征。

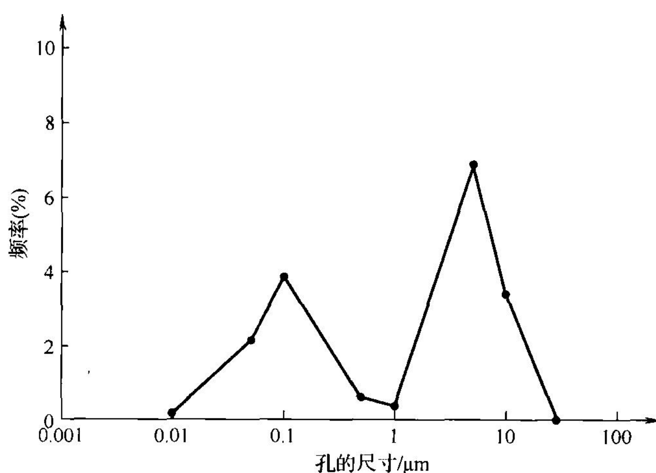


图6-31 采用爆炸喷涂氧化铝涂层中的孔隙尺寸

6.3.3 最终喷涂涂层的结构

热喷涂涂层中所含有的许多缺陷是由于工艺参数不佳产生的。但是，有一些缺陷却是工

⊖ 一些研究者并不认为孔隙分布的具有双模态，比如日本大阪国立金属研究所的Seiji Kuroda博士。

艺所特有的。图6-32显示了涂层中所有可能的结构缺陷。

通常情况下，优化工艺参数可降低涂层的孔隙率，人们有时有意地使有些涂层产生大量的孔隙。一个众所周知的例子是生物相容的羟基磷灰石涂层，喷涂时需要有意地保持部分固态的颗粒以减少不希望有的相变产生，如图6-33所示，喷涂形成的涂层是很疏松的。

通常，涂层的微观结构决定了涂层的性能。因此，热喷涂技术发展中一个重要的方向是解释如何达到所需要的性能及性能与涂层微观结构之间的关系。

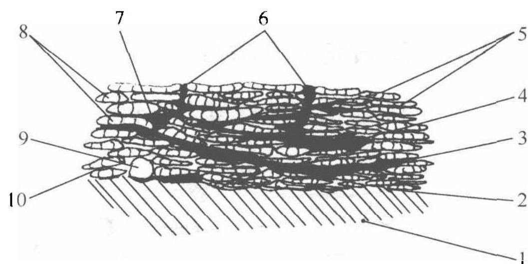


图6-32 含微观结构缺陷的热喷涂涂层的截面图
1—基材 2—与基材弱结合处 3—层间裂纹 4—由于垂直应力产生的裂纹 5—柱状晶的扁平粒子 6—由于平面应力释放形成的裂纹 7—大孔隙（几个微米的尺寸） 8—变形充分的扁平颗粒 9—未熔的固态颗粒 10—小孔隙（亚微米尺寸）

6.4 热喷涂复合涂层

复合材料通常是指如下几类材料中两种材料的混合物：

- 金属和合金；
- 陶瓷；
- 聚合物。

如果涂层与基材属于不同类型的材料，则基材与涂层也可以被看成复合材料。在热喷涂领域中，复合材料则更可能被理解成涂层中不同材料混合形成的。根据不同混合方法，复合材料涂层可以被分为以下几类（Pawlowski，2003）：

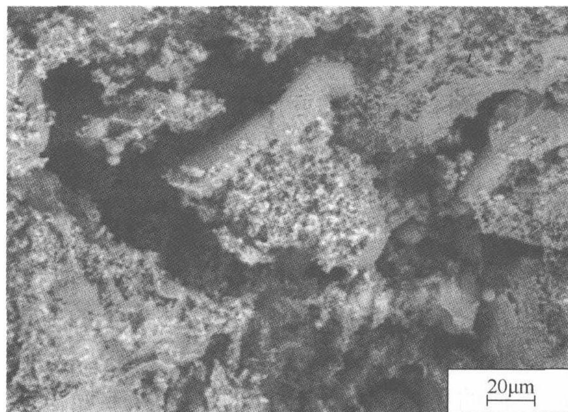


图6-33 工业的HAP涂层的扫描电镜（二次电子）照片

- 多层涂层，涂层由许多不同材料喷涂的单层涂层组成；
- 颗粒状复合材料，其中包含基体相和被称为增强相的“第二相”。

多层涂层与单层，所需要的沉积技术上并无大的差异，下面只对颗粒状的复合材料将在下面进行讨论。

6.4.1 喷涂复合材料的分类

复合材料包含基体金属（通常是Ni合金）或者陶瓷（Al_2O_3，Y_2O_3稳定的ZrO_2）。第二相主要用于机械增强基体或者改变其他的性能，比如热膨胀系数。增强相可以有如下的形貌：

- 须状，比如SiC或者Si_3N_4；
- 纤维状，比如不锈钢，W，B；
- 颗粒状，比如TiC或SiC。

6.4.2 复合材料的制备

图 6-34 显示了喷涂复合材料涂层可能的形貌。

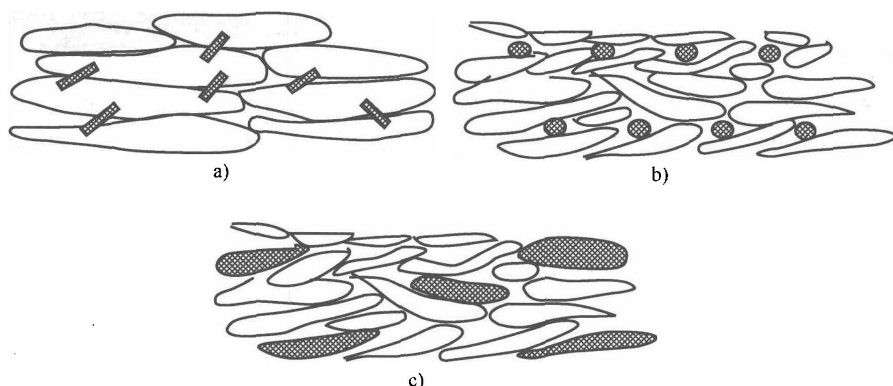


图 6-34 热喷涂复合材料

a）增强相为晶须 b）增强相为纤维 c）增强相为颗粒

复合材料涂层需要用下列方式制备，以使得增强相在基材中均匀分布：

• 须状增强相，是有圆柱状的小的单晶体，典型直径是 0.05 ~ 8μm，长度 3 ~ 80μm。它们可以与基体相粉末混合以达到希望的性能。混合粉末喷涂于基材上（Iwamoto 等，1987；Berndt 和 Yi，1987）。形成的不均匀涂层更可能是因为混合得不均匀造成的，而不是增强相和基体相在射流/焰流中的相似轨迹造成的。它们是不同的材料，形状也不同，因此，它们的飞行轨迹应该是这样的，即晶须相保持固态而基体相保持熔化，这是 Tsunekawa 等（1987）所用的加工方法。为将晶须均匀植入涂层中最值得推荐的方法是采用合适的粉末制备方法。即，喷雾干燥法是将晶须均匀分布于粉末基材可能的方法（见第 1 章，1.1.3 节）。

• 纤维状增强相是缠绕圆形基材上，基体相喷涂以填充纤维的间隙（图 6-34b），然后，另外的纤维再次缠绕基材，而后喷涂基体相。这个过程往复进行直到达到的所需的涂层厚度（Steffens 等，1991b）。纤维在复合物中含量（体积分数）可以从 5% ~40%。

• 颗粒状增强相，它可以通过与基体相颗粒混合的方法来制备。另外一个可能的方法是同时采用不同送粉喷嘴将两种粉末同时送入焰流中（Pawlowski，1991）。最后，复合材料粉末可以采用喷雾干燥法制备，喷雾干燥前把增强相和基体相以及其他浆料成分配比成所需的前驱体。

参 考 文 献

[1] Abramov, V.V. (1961). *Residual Stresses and Deformation in Metals*, Mashgiz, Moscow USSR (in Russian).

[2] Alperine, S. and Lelait, L. (1992). Microstructural investigations of plasma sprayed yttria partially stabilized zirconia TBC, in *International Gas Turbine Aeroengine Congress Exposition*, Cologne, Germany, 1–4 June, Paper 92-GT-317.

[3] Bao, Y., Zhang, T. and Gawne, D.T. (2004). Computational model for the prediction of the temperatures in the coating during thermal spray, in *Proceedings of the Inter-*

national Thermal Spray Conference'04, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[4] Balting, U. (1990). Research of plasma sprayed Al_2O_3 coating/substrate composite using simulation, *PhD Thesis*, University of Aachen, Germany (in German).

[5] Bartenev, S.S. (1977). Distribution of the pores size and the gas permeability of oxide coatings, *Proshk. Metall.* **11**, 98–101 (in Russian).

[6] Bhat, H. and Herman, H. (1982). Plasma spray-quenched martensitic stainless steel coatings, *Thin Solid Films*, **95**, 227–235.

[7] Berger, L.-M. (2004). Titanium oxide–new opportunities for an established coating material, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[8] Berndt, C.C. and Yi, P. (1987). Strength enhancement of plasma sprayed coatings. in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 297–309.

[9] Bialucki, P., Kaczmar, W. and Gladysz, P. (1986). Residual stresses measurements of plasma sprayed coatings, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 837–845.

[10] Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C. (1959). *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, Oxford, UK.

[11] Cirolini, S., Harding, J.H. and Jacucci, G. (1991). Computer simulation of plasma sprayed coatings, I–Coating deposition model, *Surf. Coat. Technol.*, **48**, 137–145.

[12] Clyne, T.W. and Gill, S.C. (1996). Residual stresses in thermally sprayed coatings and their effects on interfacial adhesion, *J. Therm. Spray Technol.*, **5**, 404–418.

[13] Dallaire, S. (1982). Influence of temperature on the bonding mechanism of plasma sprayed coatings, *Thin Solid Films*, **53**, 41–54.

[14] Deram, V., Minichiello, C., Vannier, R.-N., Le Maguer, A. and Pawlowski, L. (2003). Microstructural characterizations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **166**, 153–159.

[15] De Villiers Lovelock, H.L. (1998). Powder/processing/structure relationship in WC–Co thermal spray coatings : a review of the published literature, *J. Therm. Spray Technol.*, 7, 357–373.

[16] Doltsinis, I.S., Harding, J. and Marchese, M. (1998). Modelling the production and performance analysis of plasma-sprayed ceramic thermal barrier coatings, *Arch. Comput. Meth. Eng*, 5, 59–166.

[17] Dykhuizen, R.C. (1994). Review of impact and solidification of molten thermal spray droplets, *J. Therm. Spray. Technol.*, **3**, 351–361.

[18] Dyshlovenko, S., Pawlowski, L., Pateyron, B., Smurov, I. and Harding, J.H. (2006a). Modelling of plasma particles interactions and coating growth for plasma spraying of hydroxyapatite, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 3757–3769.

[19] Dyshlovenko, S., Pawlowski, L., Roussel, P., Murano, D. and Le Maguer, A. (2006b). Relationship between plasma spray operational parameters and microstructure of hydroxyapatite coatings and powder sprayed into water, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 2054–2061.

[20] El-Kaddah, N., McKelliget, J. and Szekely, J. (1984). Heat transfer and fluid flow in plasma spraying,. *Metall. Trans. B*, **15**, 59–70.

[21] Espie, G., Fauchais, P., Labbe, J.C., Vardelle, A. and Hannoyer, B. (2001). Oxidation of iron particles during APS: Effect of the process on formed oxide. Wetting of droplets on ceramics substrates, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 821–827.

[22] Fan, Q., Wang, L., Wang, F. and Wang Q. (2005). Modeling of temperature and residual stress fields resulting from impacting process of a molten Ni particle onto a flat substrate, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'05*, CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[23] Fantassi, S., Vardelle, M., Fauchais, P. and Moreau, C. (1992). Investigation of the splat formation versus diffrerent particulate temperatures and velocities prior to impact, in Proceedings of the 13th International Thermal Spray Conference, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 755–760.

[24] Fauchais, P., Vardelle, A. and Dussoubs, B. (1999). Quo vadis thermal spraying ?, *J. Therm.* Spray Technol., 10, 44–66.

[25] Feng, Z.G., Domaszewski, M., Montavon, G. and Coddet, C. (2002). Finite element analysis of effect of substrate surface roughness on liquid droplet impact and flattening process, *J. Therm. Spray Technol.*, **11**, 62–68.

[26] Ferrari, M., Harding, J.H. and Marchese, M. (1991). Computer simulation of plasma sprayed coatings. II. Effective bulk properties and thermal stress calculations, *Surf. Coat. Technol.*, **48**, 147–154.

[27] Fukumoto, M., Huang, Y. and Ohwatari, M. (1998). Flattening in thermal sprayed particle impinging on flat substrate, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 401–406.

[28] Fukumoto, M., Nishioka, E. and Nishiyama, T. (2001). Proposal of new criterion for splashing for splashing of thermal sprayed particle onto flat substrate surface, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 841–848.

[29] Fukumoto, M., Nishioka, E. and Matsubara, T. (2002). Effect of interface wetting on flattening of freely fallen metal droplet onto flat substrate surface, *J. Therm. Spray Technol.*, **11**, 69–74.

[30] Gadow, R., Riegert-Escribano, M.J. and Buchmann (2005). Residual stress analysis in thermally sprayed layer composites, using hole milling and drilling method, *J. Therm. Spray Technol.*, 14, 100–107.

[31] Gougeon, P. and Moreau, C. (2001). Simultaneous independent measurements of splat diameter and cooling time during impact on a substrate of plasma-sprayed molybdenum particles, *J. Therm. Spray Technol.*, 10, 76–82.

[32] Höhle, H.-M., Steffens, H.-D. and Beczkowiak, J. (1983). Optimization of electric arc and flame spraying conditions by application of high-speed cinematography, in *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 146–148.

[33] Hobbs, M.K. and Reiter, H. (1987). Residual stresses in ZrO_2–8 % Y_2O_3 plasma sprayed thermal barrier coatings, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 285–290.

[34] Houben, J.M. (1988). Relation of the adhesion of plasma sprayed coatings to the process parameters, size, velocity and heat content of the spray particles, *PhD Thesis*, University of Eindhoven, Eindhoven, The Netherlands.

[35] Ingham, H.S., Jr (1975). Bonding of flame sprayed Ni–Al, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 773–776.

[36] Iwamoto, N., Umesaki, N., Endo, S. and Morimura, T. (1987). Characterization of plasma sprayed and whisker reinforced alumina coatings, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1113–1119.

[37] Jones, H. (1971). Cooling, freezing and substrate impact of droplets formed by rotary atomization, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, 1657–1660.

[38] Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlman, D.R. (1976). *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.

[39] Kitahara, S. and Hasui, A. (1974). A study of bonding mechanism of sprayed coatings, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11, 747–753.

[40] Knotek, O. and Elsing, R. (1987). Monte Carlo simulation of the lamellar structure of thermally sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 32, 261–271.

[41] Kudinov, V.V. (1977). *Plasma Coatings*, Izdatelstvo Nauka, Moscow, USSR (in Russian).

[42] Kuroda, S. and Clyne, T.W. (1991). The quenching stresses in thermally sprayed coatings, *Thin Solid Films*, **200**, 49–66.

[43] Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S. (1992). Significance of the quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings, in *Proceedings of the 13th International Thermal Spray Conference*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 903–909.

[44] Laribi, M., Vannes, A.B., Mesrati, N. and Treheux, D. (2003). Metallurgical characterization and determination of residual stresses of coatings by thermal spraying, *J. Therm.* Spray Technol., 12, 234–239.

[45] Laszlo, T.S. (1961). Mechanical adherence of flame-sprayed coatings, *Ceram. Bull.*, **40**, 751–755.

[46] Lee, D. (1983). A finite elements modeling of low pressure plasma deposition process–I, Temperature analysis, *Int. J. Mech. Sci.*, **25**, 543–551.

[47] Li, Y. and Ishigaki, T. (2002). Thermodynamic analysis of nucleation of anatase and rutile from TiO_2 melt, *J. Cryst. Growth*, **242**, 511–516.

[48] Li, C.-J., Liao, H.-L., Gougeon, P., Montavon, G. and Coddet, C. (2003). Experimental correlation between flattening degree and Reynolds number of spray particles, in *Thermal Spray'03: Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 863–869.

[49] Madejski, J. (1976a). Solidification of droplets on a cold surface, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **19**, 1009–1013.

[50] Madejski, J. (1976b). Solidification de liquide projetée sur la surface d'un demi espace, *Bull. Acad. Pol. Sci., Série Sci. Technol.*, **24**, 67–70.

[51] Madejski, J. (1976c). Champs thermiques au cours de la projection des poudres au pistolet à plasma, *Bull. Acad. Pol. Sci., Série Sci. Technol.*, **24**, 59–66.

[52] Mariaux, G., Legros, E. and Vardelle, A. (2003). Modeling of coating formation and heat flux to substrate by particles and plasma jet, in *Thermal Spray'03: Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 895–903.

[53] Marynowski, C.W., Halden, F.A. and Farley, E.P. (1965). Variables in plasma spraying, *Electrochem. Technol.*, **3**, 109–115.

[54] Matejicek, J., Sampath, S. and Dubsky, J. (1998). X-ray residual stresses measurement on metallic and cermic plasma sprayed coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 7, 489–496.

[55] McPherson, R. (1973). Formation of metastable phases in flame and plasma prepared alumina, *J. Mater. Sci.*, **8**, 851–858.

[56] McPherson, R. (1980). On the formation of thermally sprayed alumina coatings, *J. Mater.* Sci, **15**, 3141–3149.

[57] McPherson, R. (1981). The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings, *Thin Solid Films,* **83**, 297–310.

[58] McPherson, R. (1989). A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings, *Thin Solid Films*, **39/40**, 173–181.

[59] McPherson, R. and Cheang, P. (1989). Microstructural analysis of Ni–Al plasma sprayed coatings, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 17.

[60] McPherson, R. and Shafer, B.V. (1982). Interlamellar contact within plasma sprayed coatings, *Thin Solid Films*, **97**, 201–204.

[61] Moreau, C., Cielo, P., Lamontagne, M., Dallaire, S., Krapez, J.C. and Vardelle, M. (1991). Temperature evolution of plasma sprayed niobium particles impacting on a substrate, *Surf. Coat. Technol.*, **46**, 173–187.

[62] Moreau, C., Cielo, P. and Lamontagne, M. (1992). Flattening and solidification of thermal sprayed particles, in *Proceedings of the 13th International Thermal Spray Conference*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 761–766.

[63] Morks, M.F., Tsunekawa, Y., Okumiya, M. and Shoeib, M.A. (2003). Splat microstructure of plasma sprayed cast iron with different chamber pressures, *J. Therm. Spray Technol.*, **12**, 282–289.

[64] Newbery, A.P. and Grant, P.S. (2000). Droplet splashing during arc spraying of steel and the effect on deposit microstructure, *J. Therm. Spray Technol.*, 9, 250–258.

[65] Nykiel, Z. and Pawlowski, L. (2004). ENSCL, Lille, France, unpublished data.

[66] Ohmori, A. and Li, C.J. (1993). The structure of thermally sprayed ceramic coatings and its dominant effect on the coating properties, in *Plasma Spraying*, R. Suryanarayanan (Ed.), World Scientific, Singapore, pp. 179–203.

[67] Pawlowski, L. (1978). Analysis of aplications possibility of plasma spraying process in microelectronics basing on research on vacuum plasma sprayed copper and tantalum coatings, *PhD Thesis*, Wroclaw University of Technology, Wroclaw, Poland (in Polish).

[68] Pawlowski, L. (1980). The vacuum plasma sprayed copper and tantalum coatings, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 299–305.

[69] Pawlowski, L. (1981). Temperature distribution in plasma sprayed coatings, *Thin Solid Films*, **81**, 79–88.

[70] Pawlowski, L. (1990). The Monash University, Melbourne, Australia, unpublished data.

[71] Pawlowski, L. (1991). The properties of plasma sprayed aluminum-aluminum oxide cermets, *Surf. Coat. Technol.*, **48**, 219–224.

[72] Pawlowski, L. (2003). *Dépôts Physiques. Techniques, Microstructures et Propriétés*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Switzerland, p. 84 and p. 220.

[73] Pawlowski, L., Vardelle, M. and Fauchais, P. (1982). A model of the temperature distribution in an alumina coating during plasma spraying, *Thin Solid Films*, **94**, 307–319.

[74] Pawlowski, L., Lombard, D., Gitzhofer, F. and Fauchais, P. (1983). Propriétés de couches ZrO_2–Y_2O_3 et Ni–Al projetées par plasma, The University of Limoges, Limoges, France, unpublished data.

[75] Pawlowski, L., Gross, A. and McPherson, R. (1991). Microstructure of plasma sprayed $YBa_2Cu_3O_x$ high-temperature superconductor, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3803–3808.

[76] Pershin, V., Lufitha, S. Chandra, S. and Mostaghimi, J. (2003). Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, **12**, 370–376.

[77] Poirier, T., Vardelle, A., Elchinger, M.F., Vardelle, M., Grimaud, A. and Vesteghen, H. (2003). Deposition of nanoparticles suspensions by aerosol flame spraying: model of the spray and impact processes, *J. Therm. Spray Technol.*, 12, 393–402.

[78] Ranz, X., Pawlowski, L., Sabatier, L., Fabbro, R. and Aslanian, T. (1998). Phases transformations in laser treated hydroxyapatite coatings, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1343–1351.

[79] Ribaud, P.V. (1973). Composition et stabilité de phases à structure d'apatite dans le système CaO–P_2O_5–oxyde de fer–H_2O à haute température, *Ann. Chim.*, 8, 1807–1813.

[80] Robert, C., Denoirjean, A., Vardelle, A., Wang, G.-X. and Sampath, S. (1998). Nucleation and phase selection in plasma sprayed alumina: modeling and experiment, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 407–412.

[81] Roth, R.S., Davis, K.L. and Dennis, J.R. (1987). Phase equilibria and crystal chemistry in the system Ba–Y–Cu–O, *Adv. Ceram. Mater.*, 2(3B), 303–312.

[82] Safai, S. and Herman, H. (1981). Plasma sprayed materials, in *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 20, Academic Press, New York, NY, USA, pp. 183–213.

[83] Salimijazi, H.R., Coyle, T.W., Mostaghimi, J. and Leblanc, L. (2005). Microstructure and falure mechanism in as-deposited, vacuum plasma-sprayed Ti-6Al-4V alloy, *J. Therm.* Spray Technol., **14**, 215–223.

[84] Sampath, S. (1993). Microstructural characteristics of plasma spray consolidated amorphous powders, *Mater. Sci. Eng., A*, 167, 1–10.

[85] Sampath, S. and Herman, H. (1989). Microstructural development of plasma sprayed coatings, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference*, The

Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 53.
[86] Sampath, S., Herman, H. and Rangaswamy, S. (1987). Ni- -Al re-evaluated, in *Thermal Spray: Advances in Coating Technology,* D.L. Houck (Ed .), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 47–53.
[87] Samsonov G.V. (1978). *Physicochemical Properties of Ox :ides*, Metallurgija, Moscow, USSR (in Russian).
[88] Smyth, R.T and Anderson, J.C. (1975). Production of resis itors by arc plasma spraying, *Electrocomp. Sci. Technol.*, 2, 135–145.
[89] Sobolev, V.V. and Guilemany, J.M. (1999a). Flattening of droplets and formation of splats in thermal spraying: a review of recent work–Part 1, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 87–101.
[90] Sobolev, V.V. and Guilemany J.M. (1999b). Flattening of droplets and formation of splats in thermal spraying: a review of recent work–Part 2, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 301–314.
[91] Steffens, H.-D. and Müller, K.-N. (1972) Grundlagen der Haftung der thermisch gespritzten Schichten, *Adhäsion*, **2**, 34–38.
[92] Steffens, H.-D., Wielage, B. and Drozak, J. (1991a). Interface phenomena and bonding mechanism of thermally sprayed metal and ceramic composites, *Surf. Coat. Technol.*, 45, 299–308.
[93] Steffens, H.-D., Kern, H., Fischer, G., Kaczmarek, R. and Janczak, J. (1991b). Mechanical behaviour of plasma sprayed fibre reinforced composites, in *Proceedings of the 2nd Plasma Technik Symposium*, S. Blum-Sandmaier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll, Plasma Technik, AG, Wohlen, Switzerland, pp. 151–158.
[94] Steffens, H.-D., Drozak, J. and Haumann, D. (1993). Morphology of thermal sprayed particles in different spraying processes illustrated by the behaviour of molybdenum, in *Thermische Spritzkonferenz TS93*, Vol. 130, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 366–370.
[95] Szieslo, U. (1983). Residual stresses within thermal sprayed layers, in *10th International Thermal Spraying Conference*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 222–225.
[96] Takeuchi, S., Ito, M. and Takeda, K. (1990). Modelling of residual stresses in plasma sprayed coating: effects of substrate temperature, *Surf. Coat. Technol.*, **43/44**, 426–435.
[97] Thompson, V.S. and Whittemore, O.J., Jr (1968). Structural changes on reheating plasma-sprayed alumina, *Ceram. Bul.*, 47, 637–641.
[98] Toma, F.-L., Bertrand, G., Klein, D., Coddet, C. and Meunier, C. (2005). Photocatalytic decomposition of nitrogen oxides over TiO_2 coatings elaborated by liquid feedstock plasma spraying, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'05*, CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.
[99] Tomaszek, R., Pawlowski, L., Gengembre, L., Laureyns, J., Znamirowski, Z. and Zdanowski, J. (2005). Microstructural characterization of plasma sprayed TiO_2 functional coating with gradient of crystal grain size, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 45–56.
[100] Tomaszek, R., Znamirowski, Z., Pawlowski, L. and Zdanowski, J. (2007). Effect of conditioning on field electron emission of suspension plasma sprayed TiO_2 coating, *Vacuum*, 81(10), 1278–1282.
[101] Trapaga, G. and Szekely, J. (1991). Mathematical modeling of the isothermal impingement of liquid droplets in spraying processes, *Metal. Trans. B*, 22, 801–814.
[102] Tsunekawa, Y, Okumiya, M., Niimi, I. and Okumura, K. (1987). Flame spraying fabrication of silicon carbide whisker-reinforced aluminium, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6, 191–193.
[103] Vardelle, A.,Vardelle, M., McPherson, R. and Fauchais, P. (1980). Study on influence of particle temperature and velocity distribution within a plasma jet coating formation, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, Paper 30.
[104] Weglowski, S. and Pawlowski, L. (1981). A study of residual stresses in plasma sprayed alumina coating, in *Proceedings of the 5th International Symposium on Plasma Chemistry* Edimbourgh, UK, 1–14 August, pp. 592–601.

[105] Wei, G., Xiong, H., Zheng, L. and Zhang, H. (2004). An advanced ceramic coating buildup model for thermal spray processes, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[106] Weng, J., Liu, Q., Wolke, J.G.C. and de Groot, K (1997). The role of amorphous phase in nucleating bone-like apatite on plasma-sprayed hydroxyapatite coatings in simulated body fluid, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 335–337.

[107] Wilden, J. and Frank, H. (2005). Thermal spraying-simulation of coating structure, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'05*, CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[108] Wilden, J., Frank, H. and Müller, T. (2001). Microstructure simulation of thermally sprayed particles, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 875–882.

[109] Wilms, V. and Herman, H. (1976). Plasma spraying of Al_2O_3 and Al_2O_3-Y_2O_3, *Thin Solid Films*, **39**, 251–262.

[110] Xue, M., Mostaghimi, J. and Chandra, S. (2004). Prediction of coating microstructure, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[111] Yoshida, T., Okada, T., Hamatami, H. and Kumaoka, H. (1992). Integrated fabrication process for solid fuel cells using novel plasma spraying, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1**, 195–201.

[112] Zaat, J.H. (1983). A quarter of century of plasma spraying, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **13**, 9–42.

[113] Zhuang, H.Gu., Gu, Z., Wu, S. and Zhou, X. (1988). Bonding mechanism of Mo coating and its quality improvement, in *Advances in Thermal Spraying Technology and Allied Coatings Symposium*, Osaka, Japan, 13–15 May, pp. 319–325.

[114] Zoltowski, P. (1968). Les couches en alumine effectuées au pistolet à plasma, *Rev. Int. Htes Temp. Refract.*, **5**, 253–265.

第7章 涂层的检测表征方法

在这两种情况下，涂层的检测表征是很重要的：

- 新产品的研究与应用（见图7-1）；

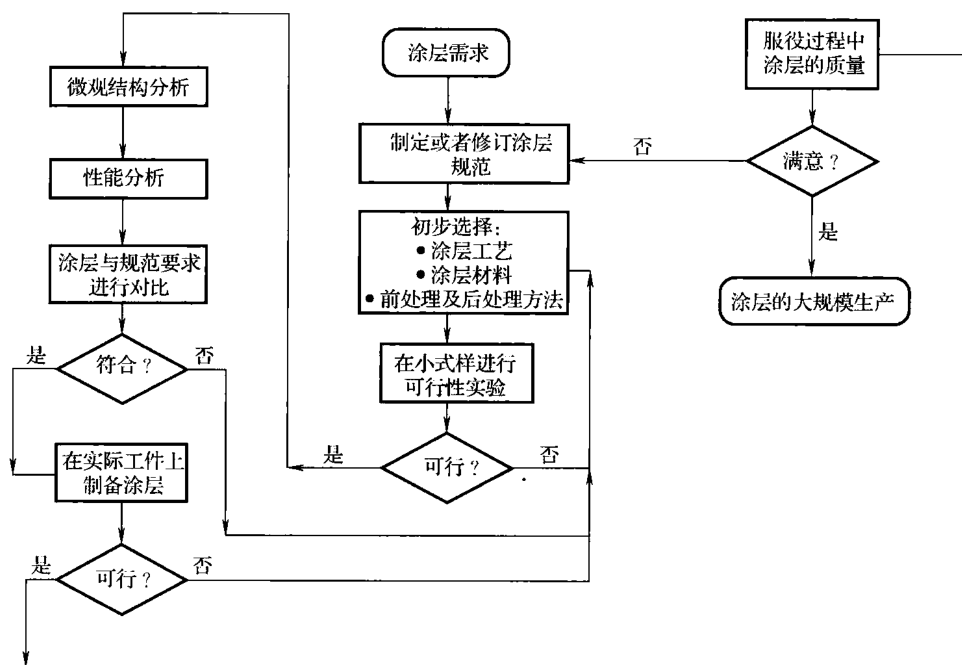


图7-1 指定用途涂层的研发流程

- 在线的质量控制。

在研发阶段，可采用许多手段对涂层进行检测，但是在生产时则要求质量检验能快速、简单进行。在后一种情况时候，所用的检测方法必须很快捷，而且即使对于那些经验不够丰富的人来说也容易操作。最简单的控制涂层质量的方法是仔细察看涂层的表面，这种方法可观察到结合不良，表面裂纹等缺陷，也有更高级的材料检测方法，比如扫描电镜、X衍射、透射电镜、压汞仪或者其他方法，但是对涂层来说最好的检测方法可能是能模拟实际工况的装置。这样的测试往往是很贵的，而最为常用的检测喷涂涂层的方法还是检测它们的物理或者化学性能。力学性能，比如，微观硬度、结合强度、断裂强度、弹性模量、韧性及耐磨性是通常要测量的，涂层的热物性中，尤其是热膨胀系数和300K时的密度，潜热和热扩散系数同样是经常要被测试的。同时伴随着热震性能的测试。涂层的电磁性能也常常被测试。采用热或者声波的无损检测方法已被用于检测涂层的质量。最后，许多涂层的性能是相互关联的，可以通过检测其他的性能以估算某一种性能，比如Margadant等人的研究中（2001）给出了这样一个例子，他们的研究给出了NiCr涂层的各向异性（采用小角度中子散射测量）及电导率（四点探针法测量）的关系，及其与弹性模量（采用超声探测）的关系。这样的

关系有助于减少测试涂层的次数。

7.1 微观结构的表征方法

热喷涂涂层的微观结构有很多特有的特征，如第6章所介绍的。这也是为什么选择一种合理的结构表征方法是很难的原因。另一方面，为使涂层达到要求性能，涂层的结构表征是选择工艺参数时一个非常有效，也是很必要的步骤。涂层全部结构包含如下信息（Jacobson，1982）：

- 在宏观尺度上和微观尺度上的化学成分；
- 晶粒形貌及生长方向（结构）；
- 缺陷，比如孔隙或者第二相，也包括很少涉及的微观缺陷，比如层错或者位错的含量及它们的分布；
- 不同厚度处上述结构特点的分布。

“微观结构”一词并不是对应着所检测涂层结构的尺寸，目前，微观结构的尺寸从几个纳米[⊖]到几个毫米，微观结构用初级束流粒子或者电磁波激发试样进行分析。能束的大小及电磁波的波长必须要小于被检测结构的尺寸。下列粒子可被用于检测热喷涂试样的结构：

- 扫描电镜（SEM）的电子束，电子探针分析（EMPA），电子能谱分析（EDS），透射电子束（TEM），选区衍射（SAD）及波长分散谱（WDS）；
- 用于中子衍射的中子束。

下列电磁波可用于激发材料表面并进行检测：

- 红外光谱仪（IRS）的红外辐射；
- 光学显微镜（OM）和拉曼光谱（RS）的可见光；
- X-衍射仪（XRD）和X射线光电能谱中的X-射线。

此外，类似于隧道扫描电镜（STM）和原子力显微镜（AFM）的技术是采用电场激发的技术。另一方面，通过德布罗意假说，我们可以计算有一定动能E_k的粒子的波动特性，如对于电子束的波长，可通过式（7.1）给出：

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eE_k}} \tag{7.1}$$

试样在原始射束的激发下将放出下列粒子：

- 粒子与激发束流粒子类似的，通过：

反弹；散射；从原子内壳激发出粒子。

- 电磁波，比如红外光，可见光或者X-射线。

释放的粒子或者波带有试样本身的信息，这种信息需要通过合适的光谱仪分析。有大量不同的技术已经用于薄膜和涂层的表征上，新的技术（或者原有技术的改进）仍然在不断发展中，它们可以粗分为以下几类：

- 化学成分分析；
- 衍射；
- 微观结构分析。

⊖ 因此，纳米结构一词对于描述这种细小的结构更为合适。

表 7-1 列举了本章将要用到的分析方法，而关于这些方法的细节见表 7-2。

表 7-1　用于热喷涂涂层的分析方法

化学成分分析	衍　射	微观结构
EDS	SAD	AFM（表面）
EMPA	DRX	OM（截面）
IR	中子衍射①	STM（表面）
RS	—	TEM（小晶粒）
XPS	—	—
XRF	—	—

①由于设备昂贵，这种方法很少使用，感兴趣的读者可以阅读如 Keller 等（2001）的文章。

表 7-2　用于热喷涂涂层的分析手段的特点（Pawlowski，2003；Malingrey，1984；Depujols，2000）

方　法	激　发　源	能量 /keV	检测信号	分析深度 /nm	深度分辨率/nm	空间分辨率/μm	试样准备	分析精度 (10^{-6})	检测涂层的结构
AFM	电场		电子	<1	0.001 ~ 1000	$0.1 \sim 10^5$	易	—	表面形貌
EDS	电子束	1 ~ 30	X 射线	$10^3 \sim 10^4$	1	1	易	10^3	定性化学成分分析，面上一维和二维方向
EELS	电子束	0.0002 ~ 2	电子束	<5	0.3	10^3	—	10^3	化学分析
EMPA	电子束	1 ~ 50	X 射线	<100	1	1	易	10^2	化学成分分析，面上一维和二维方向
IRS	红外光	—	红外光	—	—	—	易	—	分子结构
OM	可见光	—	可见光	—	250	0.7	难	—	孔隙，未熔颗粒
RS	红外/可见光	—	红外/可见光	—	—	—	易	—	相的面分析（二维）
SAD	电子束	20 ~ 120	电子束	<100	100	<0.001	难	—	小晶粒的相分析
SEM	电子束	1 ~ 30	电子束	<10（二次电子）	—	1	易	—	表面形貌
STM	电场	—	电子束	<1	$0.001 \sim 10^3$	$0.1 \sim 10^5$	易	—	表面形貌
TEM	电子束	$10^2 \sim 10^3$	电子束	<100	100	<0.001	非常难	—	小晶粒的形貌
WDS	电子束	1 ~ 30	X 射线	$10^3 - 10^4$	1	1	易	10^3	定量化学成分分析，面上一维和二维方向
XPS	X 射线或者紫外线	0.2 ~ 2	电子束	<10	0.2 ~ 5	$10 \sim 10^3$	易	10^3	定量化学成分分析，价态
XRD	X 射线	—	X 射线	$>10^3$	—	—	易	—	物相分析，晶粒尺寸
XRF	X 射线	电源，1 ~ 4kW	X 射线	$>10^3$	—	—	易	30	定量及定性分析

7.1.1 化学分析方法

1. 电子探针分析（EMPA）及相关技术：能谱（EDS）和波谱（WDS）

电子探针通常是扫描电镜或者透射电镜的一部分，这种分析用于对热喷涂涂层选区的化学分析。初级能束电子使X射线释放。能谱包含了连续谱（被称为韧致辐射）和特征峰。特征峰是由于原子内部电子由于初级电子撞击而跃迁产生的。这些谱线是每种元素所特有的，因此，检测出它们就使化学分析成为可能，根据检测X射线的方法，有两种类型的分析手段。

（1）能谱　能谱采用液氮冷却的硅掺杂的锂为探测头。X射线光子产生电子-空穴对，空穴的数量与光子的能量成比例关系，将二极管置于电场中，就可以计出转变成电子信号的空穴数量，最后，采用数模转换可将所吸收的光子数值化并且通过多通道的分析器得出能量的分布（Hantshe，1988）。其谱线涵盖了光子能量范围$E=1\sim20$keV的范围，分辨率大约在60eV（Martin和George，1998）。全部的谱线可在几百秒内采集下来，EDS技术相对于WDS最大优势是它的快速响应。典型的EDS的应用包括：

• 合金中不同元素的面分布，比如用等离子弧喷涂致密包覆颗粒得到的NiAl涂层中Ni和Al元素的二维分布；

• 对真空等离子弧喷涂的NiCrAlY合金涂层在超过1200K热循环下表面形成化合物的化学成分定性分析。

（2）波谱　试样表面放出的X射线导引至单色仪，它是某种结构已知的单晶。射线根据布拉格定律发生衍射，衍射角依赖于射线的波长，单色仪应可覆盖整个辐射的谱线范围。经常使用的单晶有（Loretto，1984）：

• LiF，对应波长为$\lambda=0.1\sim0.3$nm；

• SiO_2，对应波长为$\lambda=0.18\sim0.55$nm；

• $C_8H_5O_4K$，对应波长为$\lambda=0.58\sim2.5$nm。

探测器检测出从单色仪出来的射线强度。通常情况下，一个充满惰性气体的管子内放置高压电极。气体由于X射线被电离，形成小的电压变化，后者被放大并转化成电信号。当使用波谱仪的时候，需要几分钟的时间以得到全部谱线。相比EDS单色仪来说，时间较长。这个技术的优势是它具有很高的精度并且对轻原子（$Z\leqslant4$）也有较高的精确度。通常WDS的用途包括化合物中元素的一维或者二维分布。这种方法的一个应用实例是检测等大气等离子弧喷涂羟基磷灰石涂层线扫描的Ca/P比（见第6章，图6-24）。原子比使得可以观察到喷涂涂层中不同相成分的不均匀性。另外一个例子是观察涂层的界面，有助于分析涂层的结合机理（Kitahara和Hasui，1974）。

2. 红外吸收光谱分析

射向试样表面的光线可以被反射、吸收并穿过。红外光谱考虑被吸收的部分。这种光强根据比耳—郎伯特定律（Beer-Lambert law）（见第4章，公式4.4）。一些入射光的频率可能激发分子产生不同类型的振动（平面摆动，上下摆动等）而形成吸收频带。能量对应着吸收的频带主要在中红外谱区，及2.5～15μm或者波数⊖从600～4000cm^{-1}。典型的光谱仪有热阻加热管以产生较宽谱域的辐射。通过与棱镜原理类似的光学设备选择所需要的红外辐

⊖ 波数（cm^{-1}）$=10^4/\lambda$，λ单位为μm。

射，并汇聚于试样表面。固体试样可以通过反射（表面抛光）或者吸收。在这种情况下，固体试样必须粉碎至小于波长的颗粒。然后，粉末与透明的粉末颗粒（如 KBr，Buzon 和 Roussel，1981）混合。对试样进行辐射后，通过接收器接受辐射光，如同光电管或者测辐射仪，它可以检测能量在 $P=10^{-9} \sim 10^{-13}$W 范围内的辐射（Malingrey，1984）。红外光谱可以用于定性分析热喷涂 HA 涂层晶格的水含量（见图7-2）。在喷涂时，由于等离子射流的高温，粉末的“结晶水”会丢失（见第6章6.3.1节）。

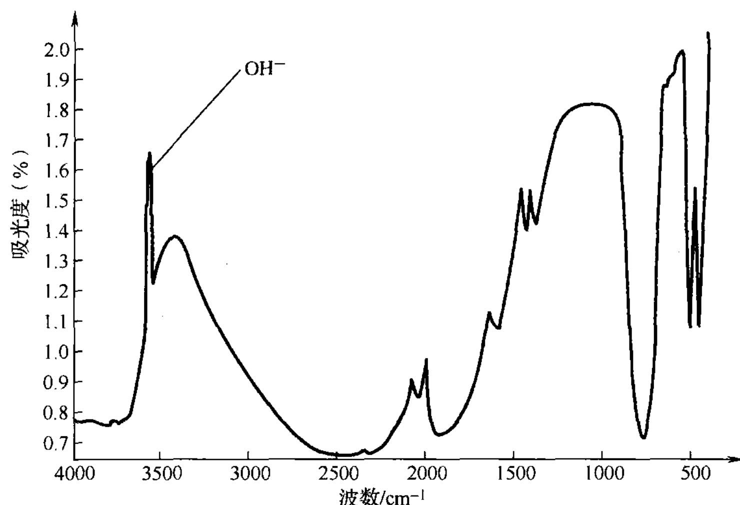


图7-2 用于热喷涂的 HAP 粉末的光谱

注：原书纵坐标无单位

3. 拉曼光谱

拉曼效应源于分子振动或者转动具有初始频率f_0的单色光的非弹性散射作用。光子与分子的作用改变了入射光子的频率。散射光可以有低于f_0的能量，这种情况被称斯托克斯谱线，如果光子有更高的能量，则被称为反斯托克斯线。散射单色光的线性的以f_{mol}频率的分子振动的全部谱线，包括有两种类型的信号（Turrel 和 Corset，1996）

- 中值信号，频率为f_0，强度略低于入射光；
- 频率f_0+f_{mol}和f_0-f_{mol}的两个信号。

同样，拉曼光谱仪使用更多的是谱数而不是频率。光谱仪包括单色光，比如 Nd：YAG 激光，保证入射光和散射光聚焦的光学设备，光谱分析仪，如单色仪或者法布里珀罗干涉仪，光学检测器，比如光敏二极管。拉曼光谱能辨别一些如分子振动或者转动的频谱是哪一种分子特有的，图7-3 显示了拉曼光谱用于等离子弧喷涂 TiO_2涂层的相的识别上。

图7-3b 中的‘d’点，对应是金红石相，在237，440，602cm^{-1}处有频带，而点a，b，c是具有低结晶度和热应力的马格涅利相 Ti_xO_{2x-1}。这些点具有较宽范的频带宽，与金红石相相比142cm^{-1}处频带有位移。这些位移可能是氧空位造成的，采用X-衍射分析发现试样具有马格涅利相。拉曼光谱在等离子弧喷涂和高速火焰喷涂羟基磷灰石涂层的相分析上非常有用（Li 等，2004）。

4. X 射线光电子能谱仪（XPS）

这种方法，同时也被称为化学分析电子光谱仪，在高真空环境下采用单色光子辐照固体

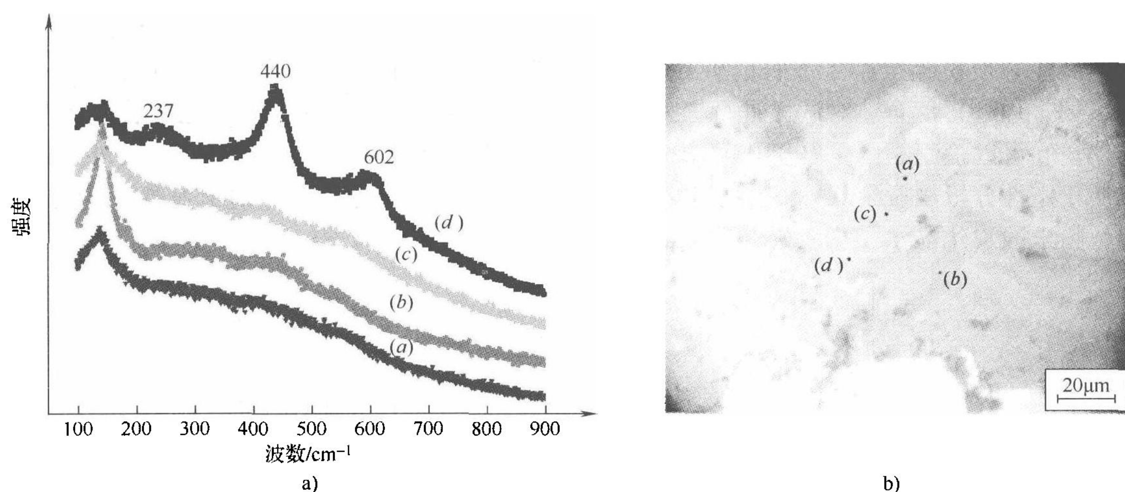


图 7-3 拉曼光谱在等离子喷涂 TiO_2 涂层的相的识别的应用

a）采用商业化的粉末等离子弧喷涂 TiO_2 涂层的拉曼光谱

b）光学显微镜下典型的涂层截面，及拉曼光谱测试点（根据 Tomaszek 等，2006b）

试样，辐射光是 X 射线谱（典型的，Mg K_α 或者 AlK_α），X 射线光子穿透固体表面使原子离子化并释放光电子。后者有能量 E_k，是不同原子层电离能和入射光子能量的和，如式 7.2 所示：

$$E_{ion} = hf - E_k \tag{7.2}$$

这种动能是某一种原子所特有的。因此，可以对原子及其价态进行辨别（Wagner 等，1978）。试样表面不需要特殊的准备，但是，这种方法非常敏感，所得结果可能对应于某一些的杂质而不是试样本身，比如表面的污染物。XPS 方法可以用来识别大气等离子弧喷涂 ZrO_2 +2.5% Y_2O_3 +25.5% CeO_2 ㊀中 Ce 的价态（Ingo 等，1980）。另外 Ingo（1991）的研究推测大气等离子弧喷涂和真空喷涂 ZrO_2 +8% Y_2O_3 变暗的作用源于 ZrO_2 部分还原反应成 Zr_2O_3。XPS 还能检测出商业喷涂用 Cr_2O_3 粉末中含有的金属铬（图7-4）。这种对腐蚀性能有特殊要求的情况的涂层（比如电晕辊）中，不应含有金属铬。

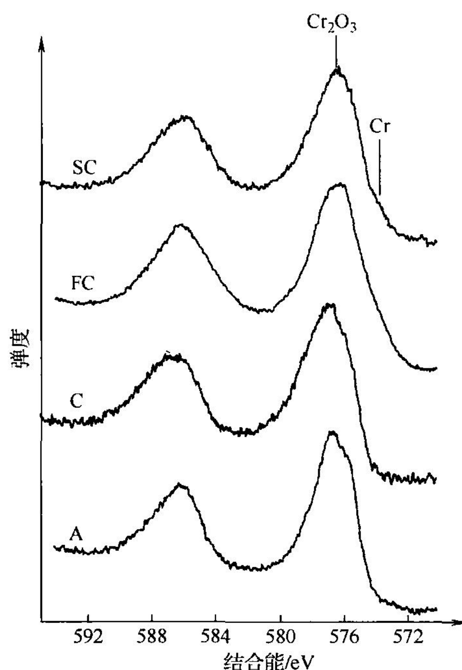


图 7-4 几种 Cr_2O_3 粉末的 X 射线光电子谱的 Cr 2p 光电子线

SC—烧结破碎 FC—熔炼破碎 C—结晶 A—喷雾干燥

5. X 射线荧光光谱分析（XRF）

X 射线被固体表面所吸收，可能产生被 XPS 方法所分析的电子，以及光子。后者放出的谱线是很多波长的，通常被称为荧光。谱线具有连续的包络线以

㊀ 未注明的成分均指质量分数。

及一些峰，后者是具有元素的特征。激发的荧光分析方法与 EMPA 技术类似，采用 EDS 或者 WDS 探测器。X 射线管被用做 X 射线源，通常是高功率的，$P=1\sim4\text{kW}$（Despujols，2000）。释放的 X 射线的波长可以通过改变阴极和阳极的电压来实现，或者另一方面，通过改变阳极的材料（有时候称为反阴极）。具有几个平方毫米的试样与入射的 X 射线接触，并且在真空下进行试验防止污染。采用能谱仪或者波谱仪对反射的光进行分析，XRF 方法可以用来对热喷涂试样进行定性或者定量的化学分析。

7.1.2　晶体学分析方法

晶体学分析技术基于采用 X 射线或者电子束伴随的磁场（选区衍射）衍射分析。这些技术在下列方面是很有用的：

- 试样中的物相；
- 晶粒的晶体结构；
- 透射显微镜下可观察到的晶粒的结晶度。

1. 选区衍射（SAD）

透射电镜下初级电子束穿过薄的试样，根据布拉格定律，电子束的波被试样晶面衍射：

$$\lambda = 2d_{\text{hkl}}\sin\theta \approx 2d_{\text{hkl}}\theta \tag{7.3}$$

由于透射电镜下电子束的电磁波是很短的，比如，当电子束被 $U=100\text{kV}$ 的电场加速，$\lambda=0.0037\text{nm}$（Loretto，1984），衍射角很小，布拉格定律可以被简化为式（7.3）。

SAD 非常适合于分析透射电镜下观察到的晶粒的结晶度。尤其是观察一个晶粒是非晶或者是已经结晶的。通过图 7-5b 中的衍射图谱证实了图 7-5a 中的 Al 晶粒是已结晶。结晶度不好或者非晶试样的 X 衍射谱是在环绕中心点（原始电子束）的散射环。

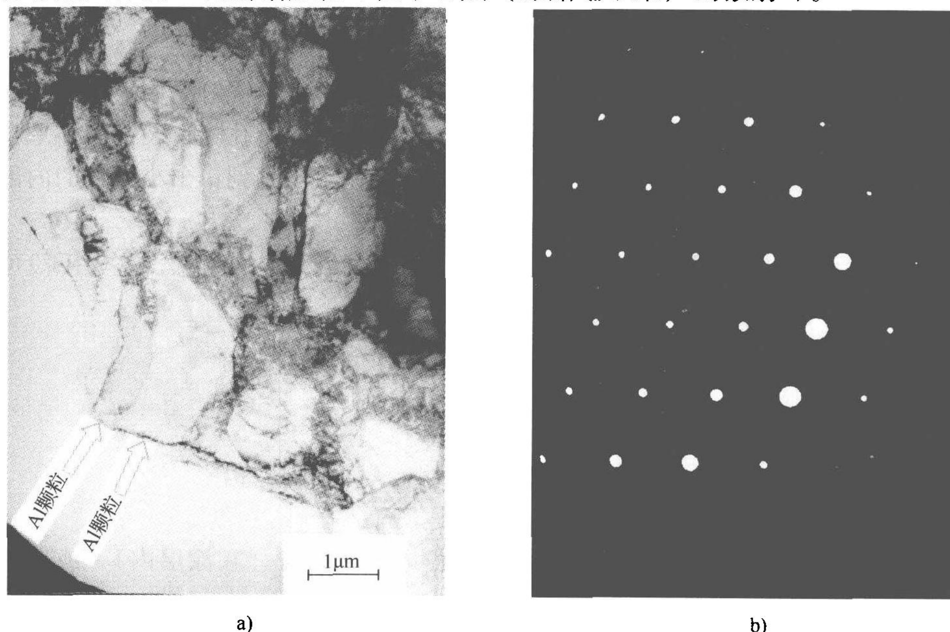


图 7-5　高速火焰喷涂的 Al + SiC 涂层

a）经过激光冲击致密化处理后的涂层透射电子显微镜观察的晶粒（扫描电镜照片见第 4 章，图 4.12）

b）Al 晶粒的衍射图

2. X 射线衍射

XRD 是一种常用的喷涂用粉末及喷涂涂层的物相分析技术。最常用的是德拜-舍勒（Debye-Scherer）方法，这种方法采用单色 X 射线及微细粉末化的试样，方法的原理是测量波长为 λ 的 X 射线在距离为 d_{hkl} 的晶面上根据布拉格定律（见式 7.3）发生衍射的 2θ 角。通过使用标准 JCPDS[㊀] 索引卡，得到的 d_{hkl} 晶面距对应着标准样的相。X 射线产生于用如 Mo（$\lambda=0.071$）或者 Cu（$\lambda=0.154$）反阴极的管内，辐射源及其探头通常放在圆周，而测试试样放在中心处。这样的布局是众所周知的布拉格-布伦特（Bragg-Brentano）布局（Martin 和 George，1998）。这种方法易于实施，尤其对于现代计算机化的衍射仪，在很多教科书中可以找到关于这种技术的详细介绍（如 Cullity，1977）。涂层可以与基材一起进行测试，或者在测试之前将其剥离。从带基材涂层上得到的衍射谱可能有如下作用：

- 涂层的应力，它可能使衍射峰有所偏移；
- 如果涂层很薄，会出现基材的峰。

第 6 章图 6-21b，即在钢基体上用液料等离子弧喷涂 TiO_2 涂层的 X 衍射谱显示了这样两种效应的一个实例。图谱中涂层中的 2θ 角与标准样相比，向小角度方向偏移了约 $0.37°$。这种偏移可能是涂层冷却过程中产生的拉应力所致。XRD 方法能辨别试样中物相最低含量大约是 5%。对于小晶体，衍射峰会变宽泛。如果对峰的半高宽（FWHM）并结合实验装置的误差对值进行修正，可以按照式（7.4）计算得到平均的晶粒尺寸（Cullity，1977）：

$$D=\frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{7.4}$$

从式（7.4）计算得到的值需要考虑微观应力进行修正，Williamson-Hall 图谱对于这种作用进行分析是很有帮助的（Deram 等，2003）。

7.1.3 微观结构分析方法

微观结构分析可采用扫描电镜，隧道扫描电镜和原子力显微镜对涂层表面进行观察，涂层的截面显示了涂层的内部结构。涂层中比较明显的特征，比如孔隙，裂纹和扁平颗粒，可以通过光学显微镜和扫描电镜进行观察，最后，透射电镜可观察到单个小晶粒的内部结构。

1. 光学显微镜（OM）

光学显微镜[㊁]是目前常使用的，它提供了涂层与基材最基本的信息，这种手段可对如下进行分析（Fowler，1991）：

- 孔隙
- 未熔颗粒
- 基材的变形（机械变形或者热变形）
- 测试涂层中不同的相，比如金属陶瓷涂层中金属相和陶瓷相
- 颗粒形成的扁平颗粒，有还原反应或者氧化反应
- 固态夹杂，可能源于等离子喷涂时候铜颗粒或者钨颗粒（在涂层内），或者源于涂层前处理（在基材与涂层界面）

㊀ 美国粉末衍射标准联合会。

㊁ 用于热喷涂涂层进行分析的是“倒置式显微镜”（有时候称为金相显微镜）。

在显微观察前，测试试样需要进行金相制样，可以对涂层的纵切面或者横切面进行观察，纵向截面（垂直于涂层的表面）提供了涂层整体及与基材截面的信息，因此应用最为广泛㊀，它包括下列几个步骤：

• 首先，由于显微观察的区域很小，选择具有代表性的喷涂试样（在质量控制阶段）是很重要的，或者选择可能有结构缺陷的部位（在研发阶段）

• 检测所选择的部分应该用低粘度的树脂渗透处理。这样以增强涂层结构，尤其是疏松和脆性涂层。这样一种渗透处理被如 Rückert 等人用来准备等离子喷涂喷雾干燥粉末得到的 ZrO_2涂层，这些粉末中含有很多细小孔隙（见第1章，图1-9），使得涂层中孔隙率很高。

• 渗透处理后的试样被切开，通常使用的是金刚石砂轮。需要注意的是砂轮要先切到涂层，然后才是基材上。否则，结合差的涂层将会从基材上剥离（Elssner 等，1990）。通常推荐低速切割，切割时试样需要用水或者油进行冷却，后者用于那些对水敏感的材料上，比如，$YBa_2Cu_3O_{7-x}$。

• 切割后的试样镶入树脂中，典型的镶样直径为25～35mm。推荐使用低粘度的冷镶树脂，如“Epofix™”进行镶样。对于脆性涂层，尽量不要使用热镶，以防止加热时开裂。对于疏松涂层，推荐在真空下进行镶样（Pawlowski，1998）。镶好的试样打磨至平面以去除切割影响到的材料，也就是说，0.2～2mm 的材料需要去除掉。这个步骤通常采用粗粒度的 SiC 砂纸（级别从220～1200），一步或者分几步完成，砂纸贴在旋转的打磨-抛光机的圆盘上，后者如图7-6所示。

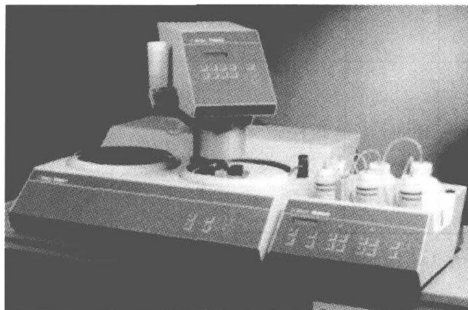


图7-6 金相打磨机和抛光机

复印得到丹麦，Rodovre，Struers A/S 公司的许可

致密的试样可以用300N 载荷下磨样（见表7-3第1行），疏松的涂层要用更小一些的载荷（表7-3中第3行）。采用更大的载荷可能产生污染效应，也就是说，形成人为的孔隙，更多关于镶样的细节可以在 Puerta（2005）的文章中找到。

• 粗 SiC 砂纸磨样后可采用金刚石悬浮液（6μm 金刚石颗粒）在自润滑的 Petrodisc™或者硬面布上进行精磨，这种金相制样过程，必须保证试样保持结构完整，不会发生诸如对真实孔隙的污染效应或者将弱结合颗粒脱落的现象。为强调保持涂层完整的重要性，Blann 等（1989）及 Diaz 和 Blann（1991）推荐把金相制样的这个环节称为“试样完整阶段”。在这个阶段中，加载通常是比磨样阶段更低一些，也就是 $F=50\sim120$N，对于高孔隙率的涂层，载荷应该更小一些。

• 金相制样的最后抛光阶段，试样表面应该没有细小的刮痕，具有明亮的光泽。最后的抛光阶段通常在硬面布上采用金刚石的抛光液或者逐级减小的抛光膏（从3降至0.25μm），可在最后在软布上采用氧化铝的悬浮液。在最后一步，涂层中相互接触的层状结构可能显示出来（见第6章，图6-20），不同的相可以辨别出来，比如 Cr_2O_3涂层中的金属夹杂（见第6章，图6-29）。抛光应该在逐步减小的载荷下进行。

㊀ 本书中采用纵向截面。

表 7-3　对于不同类型的热喷涂涂层典型的金相制备步骤

序号	参考文献	微观结构的特征	涂　层	喷涂方法	阶段①	磨粒或者布②	润滑剂③	转速 r/min	载荷 /N	时间 /min
1	Barbezat 等，1991	致密金属涂层	NiCrAl，NiCoCrAlY	VPS	G	S-220	W	300	300	1.5
						S-500	W	300	300	1
						S-1000	W	300	100	1
					L	D-6μm，H	A	150	100	1.5
					P	D-3μm，M	A	150	100	1.5
						D-1μm，M	A	150	100	1.25
						D-1μm，S	A	150	50	1
2	Elssner 等，1990	致密氧化物陶瓷	Al_2O_3 $Al_2O_3+TiO_2$	APS	G	S-220	W	300	90	磨平
						S-400	W	300	120	3
						S-600	W	300	120	3
					L	D-6μm，H	A	300	80	5
					P	D-6μm，H	O	150	120	8
						D-6μm，M	O	150	120	5
						D-6μm，M	O	150	120	3
						D-6μm，S	O	150	120	1
3	Rückert，1989	疏松碳化物陶瓷	WC-12Co	APS	G	S-150	W		21	去除 200μm
					L	D-6μm，H	A		51	去除 75μm
					P	D-6μm，H	A		39/30	3
						D-6μm，M	A		39/30	6
						非常细，S			30/21	1

①G—磨；L—精磨；P—抛光。
②S—SiC；A—Al_2O_3；D—金刚石；S—软；M—中等；H—硬。
③A—酒精基；O—油基；W—水基。

感兴趣的读者可以在 Structure[㊀] 和 Practical Metallogrphy 期刊上找到相关有用的细节。Eskling（1997）最近综述了一些典型涂层的制样步骤。观察最常用的是采用显微镜的亮场，在一些情况下，也采用其他的设备或者方法，比如：

• 微分干涉差相衬法（DIC）或者诺马斯基干涉差法（NIC）将抛光不同厚度转变成不同亮度。这些设施能辨别抛光截面具有不同厚度的区域。比如，Gräf（1981）采用这种方法检测在氮气中等离子喷涂钛涂层中的氮化物。另一方面，Shinde 等（1987）采用 DIC 设施识别氧化锆热障涂层在热处理时候涂层时效的组织变化。

• 光干涉方法，采用如真空蒸镀的 ZnSe 或者 ZnTe 之类的薄膜（Pepperhoff，1965）或者氧气环境下溅射 Pb 膜（Gräf，1981）。Oberländer 和 Kvernes（1983）采用这种方法观察热障涂层热循环后不同的物相。

• 化学腐蚀，对于显示致密合金涂层的微观结构是很有效的，比如采用自熔合金 NiCrBSi 涂层（Leistner，1993）同样观察了涂层下基材的热影响区。腐蚀剂取决于涂层材料。Ritter 和 Henry（1982）用 H_3PO_4 腐蚀真空喷涂的 Rene125 合金。Blann（1992）介绍了其他一些腐蚀剂。

光学显微镜在图像分析是有用的。采用显微镜制造商提供的设备可直接进行这种分析。

㊀ Strucutre 自 2004 年以来在线出版。

处理的流程包括在显微图像中设置灰度水平以区分微观结构的特征。采用合适的数学处理方法可以得到图片中一种结构的区域的面积相对于总面积的大小（Fowler 等，1990；Pawlowski，1987a）。由于光学显微镜分辨率的限制，图像分析可用于定量分析大于 0.5μm 的孔隙。而那些更小孔隙对孔隙率的贡献，则需要采用孔隙仪测量。未熔颗粒在涂层中所占的部分不能采用自动化方法进行分析，因为亮度差与基材关联。这种结构特征可以通过手工方法进行定量分析，Pawlowski（1987a）采用的手动方法，可以对此进行分析，如第 6 章中图6-20，分析得到的结果是：

- 总孔隙率 9.6%，最大的孔隙尺寸是 15μm；
- 未熔颗粒占 4.4%，最大尺寸 26μm，正在原始粉末的范围内，即 −46 +16μm。

2. 电子显微镜（SEM）

电子显微镜采用电能量最大可至 50keV，直径最小至 5nm 的电子束对试样表面进行扫描。扫描的区域可以从 5μm 至 1mm。被观察的试样甚至可以大到 100mm × 100mm。初级电子束电离近表面处的原子，产生二次电子（SEs）的释放，二次电子能量小于 50eV。原始电子束在试样内弹性散射，被称为背散射电子（BSEs），如果两种元素的原子数差 ΔZ 大于 3，可用来对元素进行衬度识别（Postek 等，1980）。更有能量的背散射电子以直线行进，减弱了撞击坑处的信号。表面起伏因此不再容易观察到，这种效应，即俗称的阴影效应，如图7-7所示。

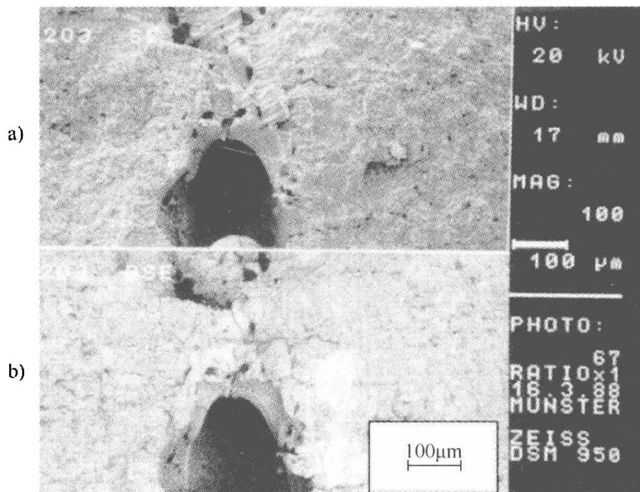


图 7-7　用于电晕辊上的 Al_2O_3 涂层电击穿后的扫描电镜图片（与第 6 章中图 6-20 类似），产生了导电通道
a）断面用二次电子观察　b）断面用背散射电子观察

用于扫描电镜观察的试样应该是导电的表面，绝缘材料通常沉积一层蒸发的碳或者溅射的金属。断裂表面应该在观察前尽可能短的时间内完成以避免污染。采用二次电子探测器的电镜在下列观察中是一种常规的方法：

- 单个扁平颗粒（见第 6 章，图 6-2）；
- 喷涂涂层的表面（见第 6 章，图 6-4 和图 6-18）；
- 涂层的断裂截面，显示细晶结构（见第 6 章，图 6-12），微小结构（见第 6 章，图 6-27a）或者再结晶的微观结构（见第 6 章，图 6-27b）；
- 涂层热疲劳（Shinade 等，1987）或者磨损（Guyonnet 和 Fauchias，1975）失效后的断裂面；
- 金相抛光后的截面，能辨识由于脱落形成的孔隙。

Hermansson 等（1985）采用带背散射探测器的扫描电镜分析过 Cr_2O_3 涂层中含有 SiO_2 夹杂。作者还报道了采用这种方法可识别 Cr_2O_3 母材中还原的 CrO。Veilleux 等（1987）同样采用这种探测器观察了 TiC 涂层中的相，Diaz（1992）观察了高温合金涂层中不同元素的空

间分布。最后，Shankar 等（1983a）采用背散射电子观察 $ZrO_2+20\%$ MgO 涂层中 Zr 和 Mg 的分布。电子显微镜同样可测量吸收电流的大小，Beauvais（2004）采用这种方法用于分析等离子喷涂的氧化铝涂层。

3. 透射电子显微镜

透射电镜中初级电子束能量 $E=100\sim200$keV，甚至可高达 1000keV。透射图片的分辨率可达到 0.2~0.3nm。试样对于电子来说必须是透明的，厚度在 100~200nm 范围内（对于 100keV 显微镜来说）。箔片上透射电镜观察区域的面积大约是 $S=0.03\text{mm}^2$（Jacobson，1982）。透射可以对同一个拍摄图像区进行相分析，采用选区的衍射（见图 7-5）。透射电镜中的图像采用直接透过的电子束，插入光栅后屏蔽透过的电子，可以实现选区的衍射（SAD）。最小的适合进行 SAD 分析的区域是大约 1000nm。电子束穿过试样，发生多种方式的能量损失，比如电离。电离能是元素特有的，可将这种信息提取出来用于化学分析。这种方法即电子能量损失谱（EELS），可用来分析核电荷数大于 3 的元素。适合于透射观察的试样（通常被称为箔）通常的直径是 3mm，并且中心区必须减薄至 200~300nm（高压透射显微镜可能更厚一些）。图 7-8 显示了透射观察试样的制样过程。

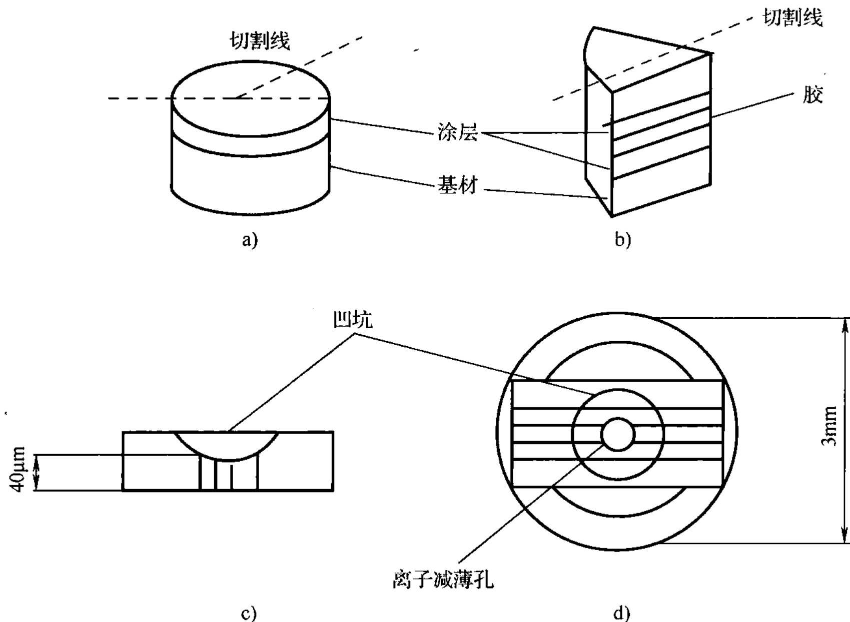


图 7-8　HVOF 喷涂加上“激光冲击”处理的 Al + SiC 复合涂层试样用于透射观察试样的制备示意图，试样的透射观察图片及选区的衍射图见图 7-5（根据 Podlesak 等，2000）

试样最初用金刚石锯片切开，然后，两个带涂层的部分采用树脂胶将试样涂层面对面粘好。然后，试样整体切开以得到大约 3mm 的平的试样。然后，对试样进行减薄，采用 SiC 砂纸（15，10 和 5μm）减薄至 100μm 的厚度，接下来，采用凹坑打磨方法至中心部位约 40μm，将试样粘在直径 3mm 的铜圈上，然后再对试样采用离子减薄，为避免形成伪像，离子束能量在几千伏，入射角在 3°~5°。离子束减薄是一个很长的过程，减小速率每小时几个英寸，可能需要几天的时间来制备透射试样。表 7-4 显示了采用透射观察到热喷涂涂层的微观结构特征。

表7-4 采用透射电镜及相关技术观测的热喷涂涂层结构的特征

序号	结构特征	参考文献	涂层	后处理	TEM		
					电压/kV	SAD	EELS
1	柱状晶	Harmsworth 和 Stevens, 1992	ZrO_2 + (6% ~8%) Y_2O_3	否	—	否	否
2	细小等轴晶（砖墙结构）	Safai 和 Herman, 1977; Wang 和 Herman, 1989	Al Mg-Al_2O_3	否	120	是	否
3	非晶晶粒	Wilms 和 Herman, 1976	Al_2O_3	否	—	是	否
4	孪晶	Finlayson 等, 1990	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	1123K 在氧气下回火	—	否	否
5	未熔颗粒	Fournier 等, 1985	TiC	否	200 ~ 1000	否	否
6	层间孔隙	McPherson 和 shafer	Al_2O_3	否	—	否	否

7.1.4 其他可用的方法

Dearnley 等（1991）采用二次电子质谱仪（SIMS）方法检测真空等离子弧喷涂钛的氢离子和氧离子，后者可能在喷涂时候溶解在颗粒中。另外一种先进的方法，Sampath（1993）采用了延长 X 射线吸收微细结构观察（EXAFS）分析过大气等离子弧喷涂非晶合金粉末及真空中喷涂非晶粉末的微细结构。最后，Leidheiser 等（1984）采用穆斯堡谱证明火焰喷涂铝涂层不会与钴基材发生化学反应。作者们得出结论，涂层的结合机理是机械咬合（见第6章，图6-11）。

7.2 涂层的力学性能

热喷涂涂层经常被用于耐磨场合。磨损是一个非常复杂的过程，它与如下因素有关（Eyre，1984）：

- 输入参数：载荷，温度，速度，时间；
- 工艺参数：接触材料，润滑剂（如果有），环境参数，接触形式，表面处理，操作流程；
- 输出参数：摩擦，噪声，振动，磨耗量或者磨耗体积。

因此，磨损是很难进行表征测量的，相反，硬度或者显微硬度相对容易进行测量，但是它们的值在对于预测涂层服役中力学性能并不总是有用的。这也是为什么要推荐进行几个辅助的力学测试，或者模拟涂层真实工况的原因。拉伸试样（TAT）被广泛用于测量涂层与基材的结合强度。断裂力学相关的结合强度测试有时候被用于表征结合强度。关于这个领域的工作记录上溯到 Reginald McPherson 教授㊀。最后，传统的三点弯曲和四点弯曲被用来表征从基材剥落下来的涂层自身的强度（相当于自支撑材料）。大多数力学性能仅仅采用几种方法进行测试，如表7-5所示。

㊀ Reginald（Reg）McPherson 教授在澳大利亚 Melbourne，Monash 大学材料工程系工作了很长一段时间，很不幸的是，他从活跃的学术圈退休后很快就去世了。1996 热喷涂协会遴选他为名人堂的一员。

表 7-5 涂层力学性能测试方法（Brotzen，1994）

测试方法	力学性能
压痕	硬度，显微硬度，结合强度，韧性，弹性模量，强度
刮痕	薄膜的结合强度
拉伸	结合强度，弹性模量，韧性
鼓包（鼓膜）	估算弹性模量和强度
弯曲梁	弹性模量和强度

注：复印自 Brotzen，1994，Int. Mater. Rev.，39，24-45，并得到 ASM International 许可。

7.2.1 结合强度测试

对结合强度测试可以通过确定以下因素来决定（Rickerby，1996）：

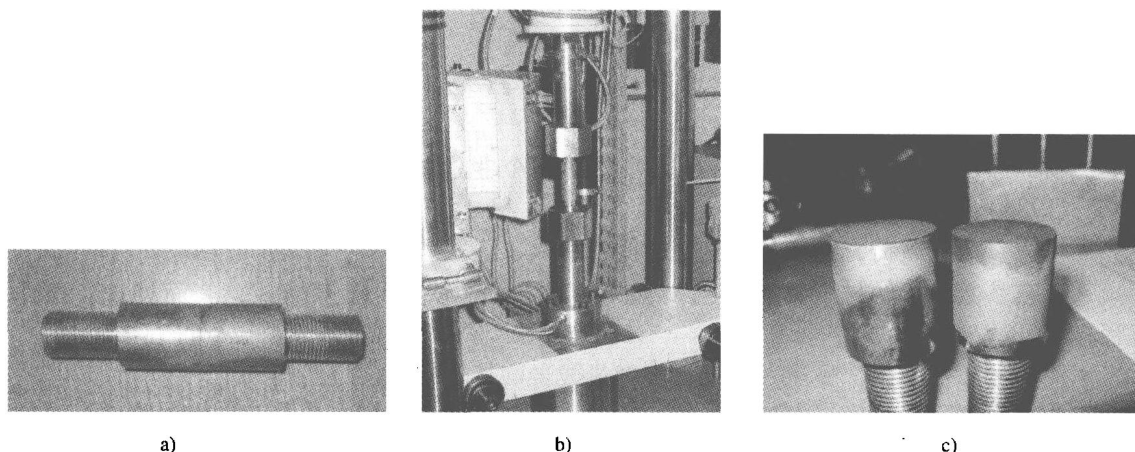
- 能使两种材料分开的结合力（经常定义为单位面积上最大的力）；
- 结合功，即将两种材料互相分开施加的功。

主要用于测试热喷涂涂层的有：

拉应力结合力测试（TAT），即所知的拉伸法；一系列基于断裂力学方法，包括双臂梁法，弯曲测试和压痕测试；其他方法，比如，剥落法、刮痕法及激光冲击测试方法。

1. 拉伸法

拉伸法将喷涂涂层制备于圆柱形试样上，然后用胶粘在经过喷砂处理的同类型的未喷涂涂层试样，并用夹具施加一定的拉伸载荷（图 7-9）。



a) b) c)

图 7-9 拉伸法

a）拉伸测试前粘在一起的两个试样 b）试样安装在拉伸夹具后放在拉伸仪上 c）断裂后的两个试样

拉伸结合强度是将最大断裂载荷除以截面面积。当断裂在涂层与基材的界面时，得到的是涂层的结合强度。而当断裂发生在整个涂层上，得到的是涂层的内聚强度。当断裂发生这两种情况兼而有之（最常见的测试情况），不能给出上述两种判读之一。通常采用 ASTM 633-01㊀标准，但是也还有其他的规范和其他国家的标准。ASTM 633-01 标准中要求：

㊀ 热喷涂结合和内聚强度的测试方法标准，（2001，3.10）。

- 试样直径在 23 ~25mm 范围内；
- 试样长度须是 38. 1mm；
- 涂层厚度要超过 380μm；
- 测试试样至少需要 5 个；
- 拉伸载荷应该以 0. 013 ~0. 021mm/s 的加载速率加载，直至断裂发生。

用于 TAT 测试的涂层应该达到 380μm 的厚度，以避免胶通过孔隙渗入涂层中。尤其是那些采用“低能量”（如火焰喷涂）的方法制备的涂层。胶可渗入相互连接的孔隙，强化涂层甚至会与其对直接接触，因此，使得涂层与基体的结合强度人为地得到提高。另一方面，采用“高能量”喷涂方法，比如电弧、等离子、高速火焰喷涂或者爆炸喷涂，孔隙较少，胶不会很渗得太深。对等离子喷涂氧化铬涂层的俄歇电子能谱分析表明，胶不会渗透超过 10 ~ 15μm（Pawlowski，1987b）。因此，ASTM 要求的 380μm 厚度对于这些涂层来说并不一定是必须的。采用真空等离子弧喷涂的合金涂层与基材有很好的结合强度，因此经常不可能采用胶粘的方法进行测试。事实上，一些作者，比如 Steffens 和 Beczkowiak（1983），采用这种方法钎焊了他们的喷涂试样。ASTM 测试结果局限一是胶渗入涂层，另外，能测的结合强度也有限，不会超过 $p=80\sim100$MPa，这对于结合非常好的涂层来说是不可能的。表 7-6 显示了 Castejon 等（2005）采用 TAT 方法测试的在 NiCr 粘结层上的 474μm 厚的 TiO_2涂层结合强度。大多数测试试样是涂层内失效。TAT 方法测试了多层系统，比如包括大气等离子弧喷涂的氧化钇稳定氧化锆及 PVD 方法制备的同种涂层，以及 Inconel 合金高温氧化形成的 Cr_2O_3涂层。沉积涂层的结合强度可达到 70MPa，热循环后降低至 30 ~40MPa（Andritschky 等，1995）。

表 7-6　等离子喷涂平均厚度 475μm 的 TiO_2涂层根据 ASTM 633-01 标准进行拉伸结合强度测试结果（Castejon 等，2005）

测试序号	拉伸应力/MPa	破坏形式	评　价
1	70	断在胶层	不计入测试结果，无涂层试样粘在一起
2	21. 4	断在涂层内	计入测试结果
3	19. 5	断在涂层内	计入测试结果
4	20. 9	断在涂层内	计入测试结果
5	7. 13	断在 NiCr/TiO_2 界面	不计入测试结果
平均拉伸应力：20. 6MPa			

2. 断裂力学测试

Berndt 和 McPherson（1980）提出了基于断裂力学一种结合强度测试，采用双悬臂梁方法（DCB）。一个 DCB 方法用于测试临界应变能释放速率，将在 7. 2. 4 节更详细地进行介绍。四点弯曲法可以用来对结合强度进行测试，如图 7-10 所示：

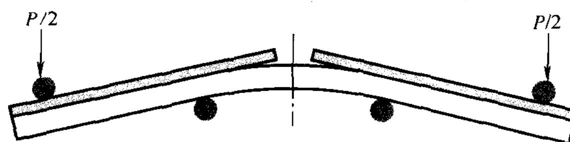


图 7-10　四点弯曲的布置图（Richerby，1996）

复印自 D. Rickerby，‘Measurements of coating adhesion’，in *Metallic and Ceramic Protective Coatings*，K. H. Stern（Ed.），Chapman & Hall，London，UK，1996，pp. 306-334，复印得到 Champman & Hall 的许可

裂纹临界能量释放速率根据在位移-载荷曲线观察到的破坏传播前后的总应变能对比计算出来。然后，载荷的差值除以接触区域面积，最后，一种压痕测试方法，如图7-11所示，也可以用来测量界面韧性（Chicot等，1996）。

压痕法在抛光喷涂涂层的截面上进行，经过合适调整的维氏压头正好在涂层与基材的界面压下，由于压头压下产生的裂纹正好位于界面，而且有半圆形形状（图7-11）。一种合适的数学处理可用来计算界面断裂韧性 K_c，计算时候必须知道涂层与基材的弹性模量和硬度。Chiang等（1981）也采用这种方法测量薄膜的结合强度，只是结构有一些不同（压痕压在涂层的表面）。另外这种方法类似的一种方法，采用圆形的压头压在涂层的表面，Nygårds（1998）采用这种方法检测高速火焰喷涂 Cr_3C_2+NiCr 涂层的结合强度。

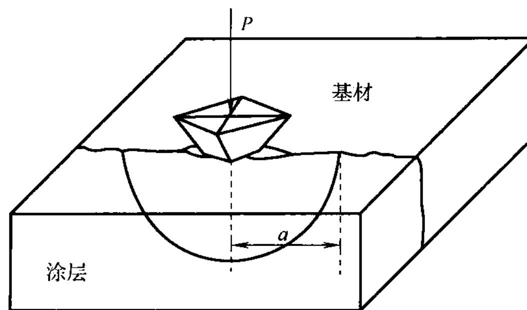


图7-11 界面压痕法示意图（Chicot等，1996）

文章发表于 *Thin Solid Films*, 283, D. Chicot, P. Démaré caux and J. Lesage, ' Interfacial indentation test for the determination of adhesive properties of thermal sprayed coatings', 151-157

3. 其他方法

对于那些有意形成很多孔隙的涂层来说，比如医学应用的钛涂层，其结合强度可以采用ASTM F-1147⊖标准进行测试。薄涂层，例如，液料喷涂制备的涂层，可采用刮痕法进行测试。很多书（如，Pawlowski，2003）对这种方法进行过介绍，它采用压头以逐渐增加的载荷在涂层表面直线划过。对应着涂层脱落的载荷就被定义为临界载荷。Das等（1991）采用这种方法测试了等离子弧喷涂的氧化钇稳定氧化锆涂层，Jaworski等（2007）将这种方法应用于液料等离子弧喷涂的 TiO_2 涂层。

Sexsmith和Troczynski（1994）提出了剥离的测试方法。这种方法可用于测量涂层的剥离强度，它非常吻合实际涂层与基材的结合强度。另一方面，Grützner和Weiss（1991）指出了TAT方法并不能很好模拟喷涂涂层服役的真实情况，这些作者建议采用剪切法进行测试，即载荷沿着平行于涂层表面的方向进行加载。最后，Berthe等（2002）提出了激光冲击法测量结合强度。短脉冲（$\tau=10ns$），功率密度 $q=10^9\sim10^{13}W/cm^2$ 的激光被用来产生激光冲击波，后者使得涂层从基材剥落。

7.2.2 硬度和显微硬度

硬度测试中采用硬的金刚石压入测试材料表面，金刚石压头是棱锥形，后部为如下形状：

- 正方形-维氏压头
- 菱形-努氏压头
- 三角形-Berkovich压头

测试显微硬度试样的表面需要经过金相制样并抛光。大部分都是在纵向的界面进行测试，同样也是用于光镜的观察。但是，同样也可以对横向截面进行测试，由于扁平层状结构使得测得值可能发生偏差。事实上，在横向截面的显微硬度可能要比纵向的值高一些。另

⊖ 磷酸钙涂层和金属涂层拉伸的标准测试方法，美国标准协会（ASTM），ASTM标准年度手册，Vol. 13-01。

外，在横向截面进行测试时，涂层的厚度至少要大于菱形压痕深度的十倍以上（Burnett 和 Richerby，1987）。硬度表示为载荷相对于压痕面积的比例，对于维氏硬度测试，硬度以式（7.5）表达：

$$HV = \frac{1.8544F}{d^2} \tag{7.5}$$

维氏硬度值用 HV 标示，而努氏硬度用 HK 标示。如果载荷单位采用千克力，菱形压痕的长度 d 单位为 mm，HV 的值单位是 kgf/mm^2。有时候，也用 GPa 的单位。硬度在一定程度上与所用载荷有关。实际用的载荷在 $F=0.1\sim50N$ 的范围。通常，当载荷小于 10N 的时候我们用“显微硬度”一词，而载荷更大的情况下直接用“硬度”。小载荷下的硬度测量，描述了单个扁平颗粒的性质，而更大载荷则反映的是整个涂层的性能。大部分作者采用载荷 1N，3N 或者 5N。按照惯例，载荷也在显微硬度中标示出。如 HV3 对应着载荷为 $F=3N$ 载荷。商业化的硬度计根据标准化的测试步骤，比如 ASTM E-384-07 标准[㊀]。一些作者给出了一定载荷涂层厚度的建议。比如，Adam（1977）推荐：

- HV3 = 1000-最小厚度，40μm；
- HV3 = 500-最小厚度，100μm；

洛氏硬度测试主要用于厚的金属和合金涂层，压头可以是不同的（指定直径的钢球或者金刚石球），选择的载荷同样取决于测试的材料。商业化的洛氏硬度计按照标准规定的测试步骤，比如 ASTM E-18-07 标准[㊁]。

7.2.3 弹性模量、强度和韧性

弹性模量和强度是材料固有的性能。它们通常可从应力-应变曲线从得出，脆性材料和塑性材料的应力-应变曲线不同。塑性材料，比如金属和合金，其特征量有最终强度和屈服强度，脆性材料则具有断裂强度（图 7-12）。

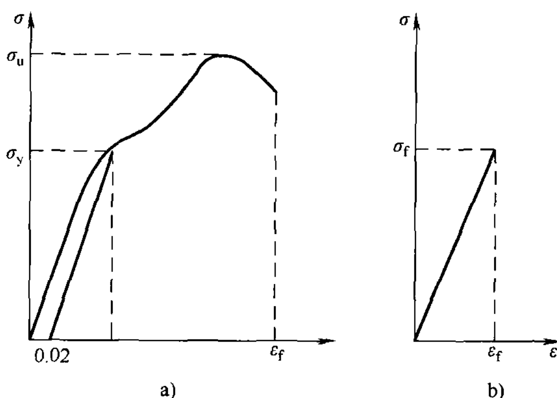


图 7-12　材料应力-应变曲线

a）塑性材料　b）脆性材料

σ_y—对应于试样恒定应变 0.2% 时的屈服应力

σ_u—最终应力　σ_f—断裂应力　ε_f—断裂应力

涂层的弹性模量（E-模量）通常主要取决于孔隙率和层间结构的不良接触（McPherson，1989）。后热处理，可使材料发生烧结，减小涂层孔隙率，会增加涂层的弹性模量。按照 Buchmann 等（2002）的划分，弹性模量的测试方法可分为以下几类：

破坏方法，包括

- 截面的显微压痕法；
- 3 点弯曲法（见图 7-14）；
- 4 点弯曲法（见图 7-10）；
- 抗压实验或者拉伸试验；
- 悬臂梁方法。

㊀ 材料显微压痕硬度的标准测试方法，AS TM-384-07（2007.7.1）。

㊁ 金属材料洛氏硬度及洛氏表面硬度的标准测试方法，AS TM E-18-07（2007.4.1）。

无损测试方法，如：

- 激光声发射方法；
- 涂层表面纳米压痕法；
- 超声法。

Oliver 和 Pharr（1992）描述了他们在涂层截面的金相抛光面上采用的显微压痕测试方法，他们的实验装置可以记录加载载荷/压入深度的曲线（图 7-13）。

在显微压痕测试中用 $F=100\sim1000$mN 进行加载。当压头[⊖]的弹性力学性能已知时，可分析出卸载曲线的斜率 dF/dd（见图 7-13）。微压痕方法被用于等离子弧喷涂的 TiO_2 涂层（Buchmann 等，2002）及不同方法喷涂的 NiCrAlY 连接层（Gouldstone 等，2004）。另外一种类似的方法，但是采用低得多的载荷，大概是 $F=1\mu$N 的纳米压痕仪。压头具有 Berkovich 棱锥形，压痕在材料抛光表面上进行。这种类型的测试通常用于测试薄膜（Pawlowski，2003）。显微压痕和纳米压痕目前都有商业化产品。图 7-14 是三点弯曲方法的示意图。Kuroda 和 Clyne（1991）采用过这种方法。

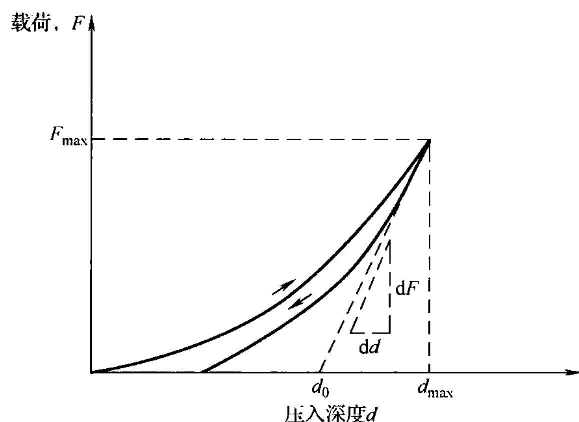


图 7-13 压痕实验中的加载-卸载曲线

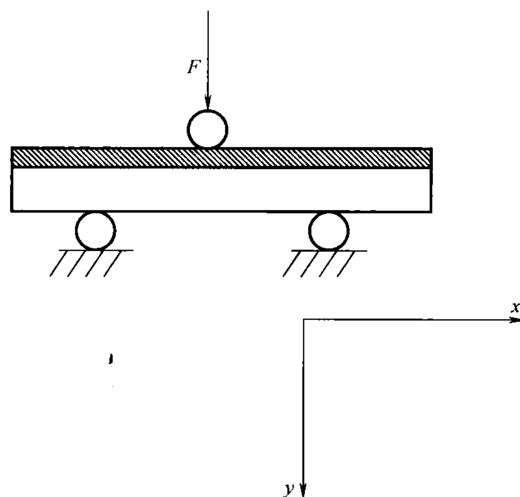


图 7-14 三点弯曲测试示意图

图 7-10 显示了四点弯曲的示意图，Siemers 和 Mehan（1983）曾使用过这种方法。弯曲法基于这样的原理，即沿着 y 轴方向施加一定的力（见图 7-14），在 x 方向产生弹性变形。采用传感器测量位移，同时用声学方法检测裂纹的形成（Colin 等，1988）。力学测试的方向很重要的是因为与涂层表面平行的方向和与涂层表面垂直的方向上，弹性模量和强度是不同的。加载时对声音的分析有助于认识失效的模式，即

- 裂纹起裂，伴随着高的回声；
- 裂纹扩展，伴随着低的回声。

知道加载载荷和产生的变形便可得出弹性模量和强度。所有的变量经过重新计算得到应力-应变曲线。“断裂时应变量”（最大应变量，作者注）可以根据弹性模量和强度计算出，可以对带基材的涂层或者不带基材的涂层进行力学测试，后者即所说的自支撑试样。后者可

⊖ 对于金刚石压头，$E_{ind}=1050$GPa，$v_{ind}=0.3$。

以是圆柱状或者板状。Timoshenko（1976）的书中对三点和四点弯曲有更多的详细的介绍。Buchmann 等人（2002）采用静态三点弯曲测量了 HVOF 喷涂的 FeCrB 涂层。Beghini 等（1997）采用静态四点弯曲方法测量了大气等离子喷涂的 ZrO_2-Y_2O_3涂层及 HVOF 喷涂的 NiCoCrAlY 涂层的弹性模量。对带基材的涂层进行测试时，一些数学处理是必需的。Varis 等（2001）采用了一种类似的方法测量了不同合金和陶瓷涂层的自支撑试样。

压缩的弹性模量可以采用如图 7-15 所示的试样测试方法进行。一些从基材剥落的涂层用环氧树脂粘在一起以得到足够厚的试样，在压缩过程中，加载载荷将树脂挤出，涂层紧密贴在一起，然后，陶瓷发生微裂纹开裂。直到传感器发现涂层出现宏观的开裂，测试停止。采用这种方法测量了大气等离子弧喷涂 Cr_2O_3涂层的压缩弹性模量（Pawlowski，1987b）。试样模型如图 7-16 所示。

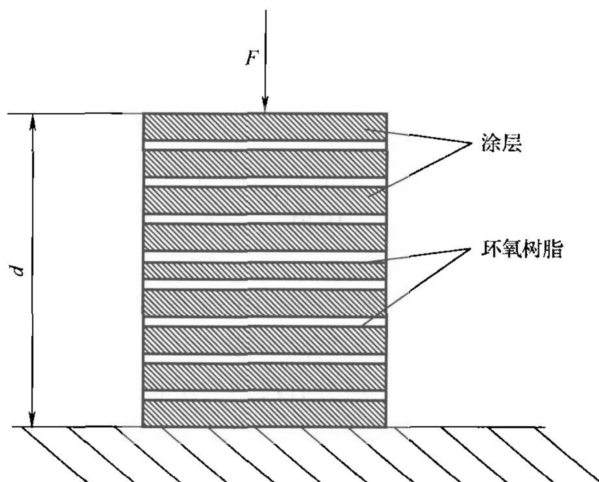


图 7-15 Pawlowski（1987b）使用的抗压实验示意图

将涂层喷涂于铝基材上，喷涂后用化学腐蚀掉。部分没有涂层的基材作为基座连接到测试仪上。Varis 等人（2001）用这种装置测试了不同的陶瓷和合金涂层。Mehan 等人（1987）提出了采用短的中心圆柱（圆环）做另外的拉伸试验，实验步骤中，在喷涂的圆环插入两片 D 形的紧固器，圆环及平行的紧固器放在拉伸仪上被拉开。得到的载荷-延伸率曲线被用于计算拉伸力学性能。Tucker（1982）推荐这种方法用于薄涂层，其应力相对较小。而许多作者采用了一些不同的将涂层从基材上剥离的方法，有：

- 将喷涂于石墨芯轴上，然后将后者烧掉。Holcombe（1978）采用这种方法制备了圆柱状的等离子弧喷涂的 Y_2O_3。

- 将热膨胀系数低的涂层原料，比如 Al_2O_3，Cr_2O_3喷涂于已经加热并且粗糙的有高热膨胀系数的金属芯轴上，比如铝，冷却下来，涂层可以自动剥落。这种方法被用于制造板和短的空心圆柱。

- 将一种化学惰性涂层，比如 Mo 涂层喷涂于容易腐蚀的芯轴，比如 Al，通过化学腐蚀方法去除，这种方法也用于制造空心圆环。

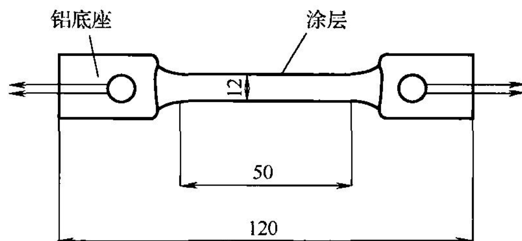


图 7-16 Varis 等（2001）采用的拉伸试样示意图

复印自 Varis *et al.*，2001，*in Thermal Spray* 2001：*New Surfaces for a Millennium*，C. C. Berndt，K. A. Khor and E. F. Lugscheider (Eds)，ASM International，Materials Park，OH，USA，pp. 993-997，并得到 ASM International 的许可

自支撑的空心圆柱试样可将试样放入两个平行的板中进行压缩试验，直至发生断裂（Lutz，1993）。Shadley 等（2000）推荐悬臂梁方法，即将带涂层试样一头夹住，另外一头加以载荷，测量试样的变形，可得到涂层的弹性模量和泊松比，他们推荐这种方法为标准使用方法。

泊松比和弹性模量也可采用激光超声方法进行测试。这种方法通过脉冲激光（氮气或者 ND：YAG）产生的表面声波（SAWs）。采用固定在表面的宽频带的压电接收器接收波。对波谱的示波分析可得出弹性模量（Buchmann 等，2002；Lima 等，2003）。这种方法强烈受涂层不均匀性的影响，可能只是给出弹性模量的指示而不是实际的数值。

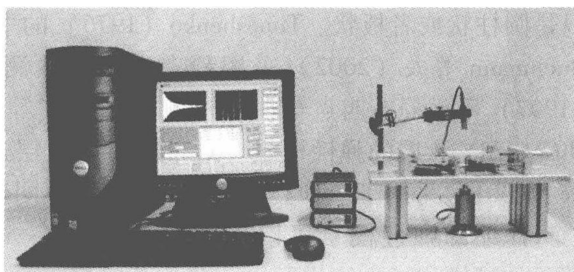


图 7-17　现代的基于“脉冲激发技术”的测量材料弹性性能的超声探测器

复印得到比利时，Diepenbeek，Integrated Material Control Engineering NV 的许可

超声方法对于小的自支撑试样是很好用的（Glandus 等，1979）或者如图 7-17 所示的棒状试样。

这种方法测试时在试样中产生振动，并测量它们的频率。后者取决于试样的形状、密度和弹性模量及泊松比，通过合适的数学计算得到，如 Spinnder 和 Tefft（1961）和 Van Landuyt（1995）。

由于热喷涂涂层具有典型的层状结构，所以它们的性能有很强的各向异性，当对上述结果进行判读时必须小心这一点。

韧性是材料弹性变形的能力，可以通过拉伸测试时断裂发生前材料的固有应变进行表征（Van Vlack，1989）。塑性通常与断裂的线弹性有关。可以采用拉伸仪对自支撑试样进行测试。

7.2.4　涂层断裂力学相关性能

断裂力学方法评价涂层的力学性能基于 Griffith 发展的线弹性断裂力学机理，他观察到材料通常包含有一定的裂纹，在力的作用下断裂沿这些裂纹处扩展。裂纹扩展伴随着能量的升高，能量等于形成新表面面积乘以材料的表面能（Kelly 和 Macmillan，1986）。这种假设能对断裂现象进行严格的描述，尤其是，抗裂纹扩展的能力是重要的力学性能。这种阻力是材料特有的性能，它等于单位面积上裂纹扩展的临界能量（G_{Ic}）。在开口型缺陷㊀模式下，这种能量被称为应变能释放速率。断裂韧性 K_{Ic} 同样也是与材料相关的性能，它与 G_{Ic} 的关系是（Kelly 和 Macmillan，1986）：

$$K_{\mathrm{Ic}} = \frac{G_{\mathrm{Ic}}E}{1-\nu^2} \tag{7.6}$$

断裂强度 σ_{f}，对于脆性材料来说，取决于 G_{Ic}，根据众所周知的格里菲斯（Griffith）公式：

$$\sigma_{\mathrm{f}} = \sqrt{\frac{EG_{\mathrm{Ic}}}{(1-v)^2\pi l}} \tag{7.7}$$

这个公式描述了对应于产生长度 l 的裂纹的拉应力，它的强度与材料的微观结构有关，因为弹性模量取决于涂层的孔隙率及层状结构的结合。因此，G_{Ic} 应该与此有关，因为裂纹将沿着弱结合的区域扩展。McPherson（1989）给出了有效应变释放速率（G_{Ic}）$_{\mathrm{eff}}$：

$$(G_{\mathrm{Ic}})_{\mathrm{eff}} = 2mS_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{Ic}} \tag{7.8}$$

㊀ 第Ⅰ种模式对应着载荷沿着裂纹张开的方向加载，第Ⅱ种模式对应着载荷平行于裂纹表面并且垂直于裂纹前端，而第Ⅲ种模式对应着剪切力沿着裂纹表面平行于裂纹前端（“撕开”）（Van Vlack，1989）。

式（7.8）中，S_r是扁平颗粒接触区域所占比例，m是描述裂纹增值的因子，G_{Ic}是非多孔材料的参数。McPherson对大气等离子弧喷涂的氧化铝涂层的建议值是，$S_r=0.25$，$m=4$。

喷涂涂层的韧性可采用下列方法进行测试：

- 双臂梁方法（DCB）；
- 双扭（DT）；
- 压痕法。

在DCB和DT方法中，涂层沉积于基材的一个表面，并与另外一个不带涂层的基材胶粘在一起，不带涂层的材料要用喷砂处理表面以提高胶的结合强度（图7-18）。

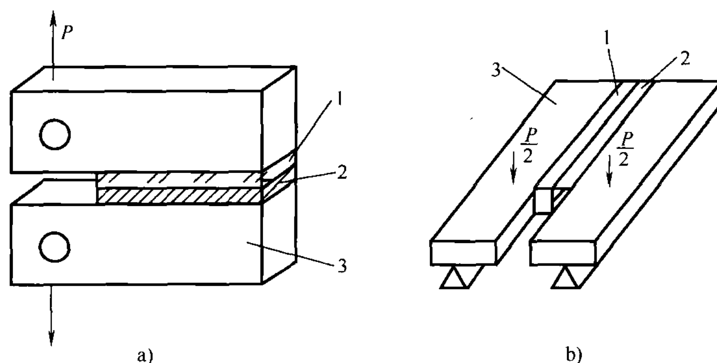


图7-18　实验测量涂层断裂韧性的示意图

a）双悬臂梁　b）双扭

1—胶　2—涂层　3—基材　P—载荷

涂层中应该先预置裂纹，在DCB方法中，试样应该多次预加载卸载，以使得裂纹开始扩展（Guo和Wang，1992）。为计算G_{Ic}的值，需要知道裂纹长度l：

$$G_{Ic}=\left(\frac{P_c^2}{2W}\right)\left(\frac{dC}{dl}\right) \tag{7.9}$$

公式（7.9）中，P_c是临界载荷，W是试样长度，C是柔量，即加载后裂纹张开的变形。另外，从DT测试得到的结果不仅仅取决于裂纹长度。更多关于测量方法可以在Berndt和McPherson（1980），Colin等（1988），Guo和Wang（1992）及Troczynski和Camire（1994）的研究中找到。标准ASTM E399-06[⊖]描述了预置裂纹的形状，裂纹可在涂层内扩展或者沿着基材/涂层界面处扩展，在后者实验中，失效形式（内聚强度，结合强度或者混合）需要在测试报告中指出（与拉伸试验相似）。

压痕法非常简单，只是在维氏硬度测试中对压痕进行分析（Ostojic和McPherson，1987）。值采用压痕法得到的G_{Ic}要低于DCB方法（Ostojic和McPherson，1988）。Lopez等（1991）采用了压痕法测量断裂韧性。

7.2.5　摩擦与磨损

摩擦与磨损都属于摩擦学范畴（Zambelli和Vincent，1998）。静态摩擦可以被定义为初

⊖　金属材料线弹性平面应力断裂韧性K_{Ic}的标准测试方法，ASTM E-399-06（2006.12.15）。

始与其他材料表面接触的固体材料抵抗位移的能力。摩擦使表面发生老化，产生热，并使得一些材料发生磨损。静态下摩擦比动态摩擦要低得多。后者则涉及到正在移动的物体。摩擦通常用摩擦因数μ表示，它定义是：

$$\mu=\frac{T}{N} \tag{7.10}$$

在公式（7.10）中，T是摩擦力，而N是正压力。动摩擦因数可以用图7-19的装置进行测量：

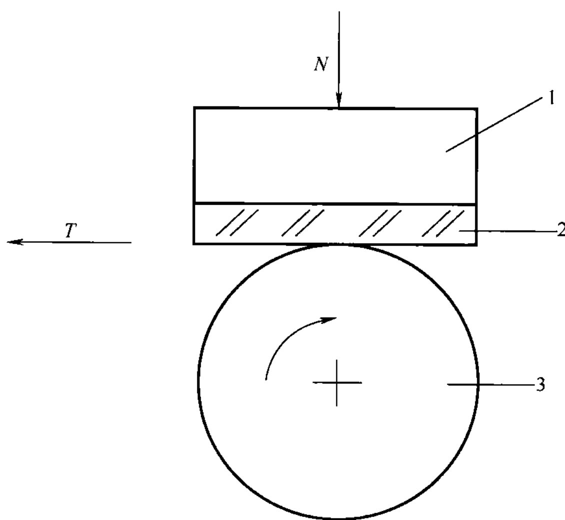


图7-19 测量动摩擦过程的环块摩擦试验机的示意图
1—基材 2—涂层 3—转轮
N—载荷 T—摩擦力

摩擦因数可用不同种类的摩擦试验机测量，比如（Zambelli 和 Vincent，1998）：

- 销盘摩擦；
- 环块摩擦（图7-19）；
- 四球摩擦。

摩擦试验机模拟了如下几种摩擦现象：

- 滑动摩擦；
- 转动摩擦；
- 滚动摩擦。

摩擦试验机给出试样随摩擦距离增加摩擦因数，它取决于涂层的如下参数（Holmgerg 和 Matthews，1994）：

- 相对于接触表面的硬度；
- 粗糙度；
- 厚度；
- 测试磨屑的大小及硬度。

磨损的基本机理有（Föhl，等，1988）：

- 接触表面材料的相互粘着并伴随有材料的转移；
- 切削磨损；
- 疲劳引起的微裂纹。

热喷涂涂层主要用于抵抗以下几种类型的磨损：

（1）粘着磨损　当两种材料表面相互摩擦时候发生，这种类型的磨损与表面磨损长度的距离和载荷成正比，而与涂层的硬度成反比。磨损可用商业化的磨损试验机测量，测试结果是线性磨损，定义为接触表面磨痕的深度或者磨损体积，磨损体积是磨损量乘以磨损距离除以载荷。如果接触表面有润滑剂，这种类型的磨损将下降。由于这种磨损与摩擦一样的机理，粘着磨损同时也被称为摩擦磨损，它们是由于表面凸起处的焊合和剪切（Askwith，1980）。下列一些因素会影响粘着磨损：

- 接触表面的清洁度，也就是清洁的表面结合更紧密，因此磨掉得更多；
- 温度，也就说说高温增加了粘着磨损。

许多实验表明，有两种类型的磨损：

- 轻微磨损；

- 严重磨损。

在轻微磨损时，磨屑由细小的颗粒组成，磨损速度随着载荷、相对速度和磨损长度的增加而增加。磨损可以是因粘着而发生的磨损。从某一个时刻开始，磨损增加得更为显著。此时严重磨损开始发生，磨损机理被称之为断裂机理，是由于扁平粒子从涂层中脱落，扁平粒子充当了外加的磨粒，使得摩擦因数升高。通常，添加润滑剂会产生很小的磨损和更低的摩擦因数。此外，由于热喷涂涂层具有开口的孔隙，会保留润滑剂（Yuansheng 等，1992）。在干摩擦情况下，涂层的表面粗糙度是一个很重要的因素，一个更光滑的表面大多数情况下对应着更低的摩擦因数。Tucher（1982）介绍了一些不符合这条规则的特例。许多涂层在服役中变得更为光滑，在磨损过程中，抗粘着磨损性能 w^{-1} 和摩擦因数 μ 的基本的关系是（Sandt 和 Krey，1985）：

$$w^{-1} = \frac{H}{kp} \tag{7.11}$$

$$\mu = \frac{\mathrm{d}\gamma}{H\mathrm{d}x} \tag{7.12}$$

式（7.11）和（7.12）中，k 是磨损系数，p 是接触处的压力，$\mathrm{d}x$ 是磨损长度。系数 k 和 $\mathrm{d}\gamma$ 对应着磨损的微机制。k 系数可以分成下列两个部分：

$$k = k_{\mathrm{def}} + k_{\mathrm{f}} \tag{7.13}$$

另外一种形式的粘着磨损是熔着磨损，是指在接触的两个表面处发生了宏观或者微观的熔化。这种类型的磨损发生于柴油发动机的活塞缸中（Buran 和 Fischer，1988）。实际上，可以通过涂层中添加高含量的钼或者碳化钼提高抗熔着磨损能力。

（2）磨粒磨损　当配合面的材料比涂层还硬（两体磨损）时，将发生磨粒磨损。如果沙子或者磨粒进入两个接触表面之间，就将发生三体磨损。两体磨损和三体磨损（后者有标准，比如 ASTM G65-04[⊖]湿橡胶轮测试的标准）的测试见图 7-20 所示。

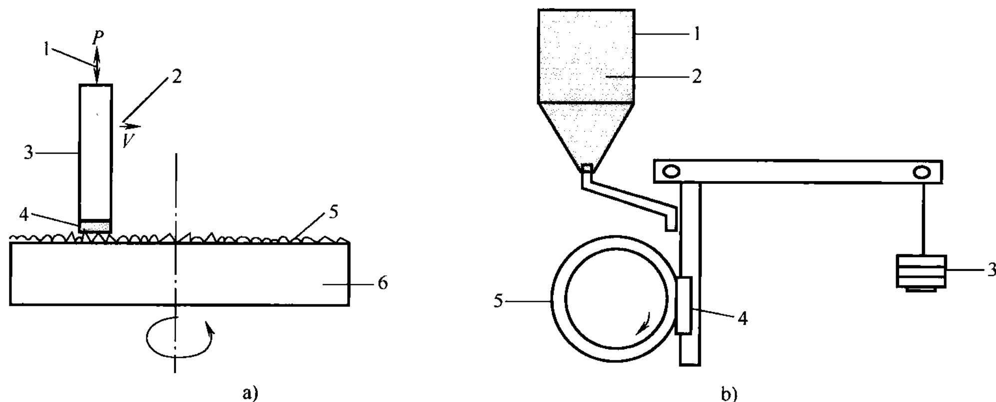


图 7-20　两体磨损和三体磨损的测试

a）两体磨损测试的示意图（也被称为“销盘”磨损试验）

1—载荷　2—线性移动　3—基材　4—涂层　5—磨损面　6—旋转圆盘

b）三体磨损示意图（也被称为“干沙橡胶轮”磨损试验）

1—储沙器　2—沙子　3—载荷　4—带涂层的试样　5—旋转轮

⊖ 采用干沙子、橡胶轮磨损装置测量磨损的标准方法，G65-04（2004，11.1）。

测试结果通常给出磨损涂层材料的体积或者质量，并除以测试中的磨损长度。

（3）冲蚀磨损　是由于颗粒撞击造成的磨损。颗粒冲蚀时的冲蚀率 E（无量纲）取决于撞击颗粒的速度 v、冲蚀角（颗粒撞击角度）α 和尺寸 d，按照如下的关系（Taylor 等，1987）：

$$E = kv^n f(\alpha) \tag{7.14}$$

$$E = kd^n \tag{7.15}$$

在上述公式中，k 和 n 是有关材料的常数，f（α）是冲蚀角的函数，Taylor 及其同事发现对于 304 不锈钢材料和等离子喷涂 NiCrAl 合金，$n = 0.63$。冲蚀脆性材料会产生微裂纹，这样会导致断裂和磨损（Alonso 等，1991）。塑性材料（金属和合金）的冲蚀磨损是由于撞击颗粒的微切削引起的，对于脆性模式的冲蚀磨损，冲蚀速率在冲蚀角为 90°时最高，相反，塑性模式大约在 $\alpha = 15° \sim 30°$时最高。气蚀是一种紊流时发生的冲蚀现象，紊流使局部压力下降，形成气泡，气泡反复地破裂，通过产生的冲击载荷及疲劳使得材料表面发生破坏并被去除（Tiwari 等，1993）。为测试这种类型的冲蚀，将超声波发生器置于水箱中的方法很适合。

（4）疲劳磨损　当涂层表面接触转动的旋转体时候，将发生疲劳磨损。

（5）微动磨损　当涂层表面接触以一定振幅来回摆动或者上下振动的表面，发生微动磨损。这种形式的磨损随着振动的形式可分为以下几类（Blanpain 等，1995）：

- 第一种模式：线性振动，在垂直并且固定的载荷下；
- 第二种模式：径向振动，载荷方向垂直；载荷变化；
- 第三种模式：旋转振动，载荷垂直并且固定。

（6）腐蚀磨损　腐蚀磨损源于环境的作用，比如水分。水分可以是大气中的或者工业烟尘中的，这种腐蚀的产物相比较而言容易擦去。腐蚀磨损要求同时有腐蚀和摩擦出现，如果没有摩擦，腐蚀的产物能保护材料表面使其不再继续腐蚀，除非他们在摩擦过程中被去除（Askwith，1980）。

（7）冲击磨损　冲击磨损是指涂层被置于其他物体反复的冲击下发生的磨损。

所有的磨损都可以采用显微镜观察进行检测，磨损处缺陷的形貌对于认识判断磨损机理是非常有用的。

7.2.6 残余应力

有几种方法可用来研究涂层的残余应力，他们可以被大体分为破坏型的和非破坏型的。

破坏型方法中最常用的是钻孔法，通过读出钻孔去除材料后表面的应变来判定。表面应变用于计算随着涂层厚度变化的残余应力（Pantucek 等，1991；Wenzelburger 等，2005）。在无损检测方法中，最老的方法是采用 X 衍射方法，它的原理是残余应力使得材料晶体结构发生变化。这种方法，同时也被称为“sin2ψ”方法，在 Noyan 和 Cohen（1987）的书里有详细的解释，其原理同时也可用于其他射线源的衍射——中子衍射。Weglowski 和 Pawlowski（1983）和 Noutomi 等（1989）曾用这种方法测量等离子喷涂陶瓷和金属涂层的残余应力。“sin2ψ”方法的不足是 X 射线的吸收深度只有几个微米，而中子也只有几个厘米，它在测量多孔材料或者梯度材料时很困难。Kesler 等采用了特殊的数学处理方法，以避免不需要考虑区域的衍射（Kesler 等，1998），但这样也带来了测量随涂层厚度变化的应力分布的困难。此外，这种测量

方法很耗费时间，价格昂贵。最后，最简单的测量应力的方法是曲率变形法，首次介绍这种方法的是 Hobson 和 Reiter（1988）。这种方法通过金属基材/涂层试样的曲率变化来测量。Gill 和 Clyne（1994）改善了这种方法，他们发明了两种重要的改进，首先，通过图像记录的方法遥控调查真空喷涂时的曲率，其次，开发了数值计算的程序能从曲率的形状计算应力及其起源，也就是，应力源于淬火应力，以及热膨胀系数不匹配产生的应力。这种方法最重要的优势就是它相对于 X 衍射和中子衍射方法操作简单（Kesler 等，1998）。

7.3　涂层的物理性能

涂层重要的性能之一就是它的厚度，常常在加工过程中有对厚度的要求。通常测量厚度小于 20μm 的液料喷涂涂层来说是一个问题（Tomaszek 等，2006b）。孔隙也是一个重要的性能，它会影响涂层的力学、热物性能。热物性包括热导率、热扩散率、潜热、发射率和热震性能，这些尤其对于热障涂层来说是很重要的，最后，为预测涂层在实际不同环境下服役的行为和寿命，可以采用测量涂层水腐蚀和热腐蚀抗力的方法。

7.3.1　厚度、孔隙率和密度

喷涂涂层的厚度可采用精度在 5 ~ 10μm 的螺旋千分尺测量，商业化的千分尺可以测量不同形状和尺寸的工件厚度。厚度同样也可以采用破坏性的方法，通过制样后对涂层截面金相观察。这种方法尤其适合于液料等离子弧喷涂的薄涂层，如图 7-21 所示。

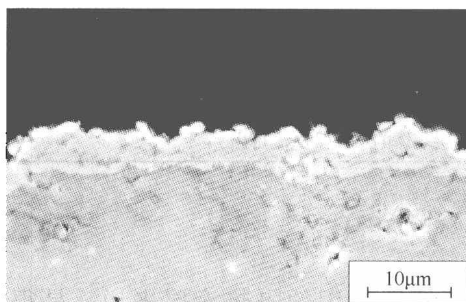


图 7-21　液料等离子弧喷涂 TiO_2 涂层的扫描电镜（二次电子）照片（Tomaszek 等，2006b）

根据孔隙的尺寸，孔隙可以分为下列几类：

- 规则的孔隙，尺寸从几十个纳米至几十个微米大小，规则的孔隙形成于涂层制备过程及后处理过程中，表 7-7 介绍了它们的测试方法。
- 显微孔隙-晶格结构的空位，它们的尺寸在纳米范围内。显微孔隙在高清晰的透射显微镜下可观察到。

另外的分类方法考虑了孔隙相对于涂层表面和界面的位置，它包括：

- 开口孔隙，对应于与涂层表面连接的孔隙。
- 闭合孔隙，在涂层内部的孔隙。
- 横贯孔隙，对应于连贯于涂层表面与界面的孔隙。

不同类型的孔隙和密度可以采用表 7-7 的方法进行测量。

表7-7 孔隙与密度的测量方法

参　数	测量方法	原　理	备　注	参考文献
开口孔隙	压汞仪	试样在低压下抽气，然后浸入水银中，水银被加压，一系列的水银压力及对应的压入的水银体积被测量，通过水银压力（从50～410MPa）汞表面张力及假定的润湿角，可以得出孔的直径。	适合于厚度大于几十个微米的涂层	Whittemore，1981
	SAW/BET	通过监控涂层内传播声波在表面的频率变化。涂层必须沉积在压电基材上，基材与连接频谱分析仪器的输入和输出探头相接触，整个系统放在真空室内，室内充不同压力的氮气，频率的变化与吸收的气体体积相关	适合薄涂层和厚涂层	Taylor 等，1998
密度，总体孔隙率	阿基米德法	测试试样在测试前被粉碎，测试在低压下保存一段时间以使得进入液体渗入空隙中，这可以用来测量涂层的密度，由于涂层内闭合的孔隙，测得的密度要小于实体（块体材料密度）密度。在一些情况下，比如，含有某一种物相的涂层，实体密度可以通过X衍射得到的晶胞尺寸计算得到。	涂层应该从基材上剥离下来	烧结金属结构件和渗油轴承的密度及连贯孔隙率的标准测试方法，ASTM B 328-96（1996.9.10）
	图像分析法	流程见7.1.3节	涂层的截面采用金相制样	Pawlowski，1987a
连贯孔隙	电化学方法	电化学惰性涂层（陶瓷）喷涂于金属基材上，连贯孔隙可以通过比较带涂层和不带涂层基体的电化学电流得出	—	Celis 等，1993；Haure 等，2003

7.3.2 热物理性能

涂层的热物性能对于航空领域应用的隔热涂层来说，是很重要的。热传导性能，如Pawlowski 和 Fauchais（1992）综述的，包括有热导率和热膨胀系数。后者在设计低残余应力的涂层体系中有特殊的重要意义。可以通过设计功能梯度涂层（Pawlowski，1991；Tomaszek 等，2006b）或者其他方法来实现。在不同材料中，主要有三种热传导的机制：

- 电子热导，存在于有自由电子的材料（合金和金属）。热导率，在低温下与温度成正比关系，而在高温下与温度无关。
- 晶格热导，产生于无自由电子的材料中。能量通过声子传播，在低温下，声子被结构缺陷散射，热导率因此与温度呈指数关系。在高温下，由于其他声子的散射，形成“翻转过程（Umklapp process）”。因此，热导率与温度呈反比关系。
- 光子传导，可能发生于介电材料中，可以有发射、吸收和辐射。热导率与T^3成正比。

热喷涂涂层是非常不均匀的，热量的传送依靠很多同时作用的机制。涂层中的导热取决于结构中的下列因素：

- 晶粒尺寸，它影响了电子、声子或者光子的平均自由程；

- 杂质；
- 孔隙。

孔隙使得涂层热导率 λ_{eff} 相对于实体材料的热导率 λ_m 要小，Loeb 的模型（1954）对此给出了最简单的公式

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m}=1-P \tag{7.16}$$

McPherson（1984）建立了一个适合于热喷涂涂层的模型，这个模型考虑了尺寸在 $d=0.01\sim0.1\mu m$ 的孔隙充满了气体，涂层的热导率将取决于气体的热导率，公式如下

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_g}=\frac{1}{1+\left[\frac{(9\gamma-5)}{(\gamma+1)}\frac{(2-\alpha)}{\alpha}\frac{d}{x}\right]} \tag{7.17}$$

在上面公式中，d 是孔隙中存在气体的平均自由程，x 是涂层的厚度，α 是半经验常数（$0.5<\alpha<1$）。这个模型没有考虑大的孔隙，因此太过简单。热导率与其他热物性参数的关系有如下的公式

$$\lambda=ac_p\rho \tag{7.18}$$

热膨胀系数主要依赖于测试涂层中的相成分以及它在测试时候的几何尺寸。热喷涂涂层纵向的热膨胀系数（TEC）与横向的热膨胀系数不同，这是由于涂层特有的扁平层状结构（Berndt 和 Herman，1983）。同时也发现，涂层的孔隙率不会影响它的热膨胀系数（Kuroda 和 Clyne，1991）。

热喷涂涂层的热导率通常采用自制设备进行测试。通常情况下，有两种方法可用来测试热导率（Touloukian 等，1970）：稳态法；瞬态法。

稳态法　稳态法测量热导率基于下列一维的导热方程

$$\lambda=\frac{-q\Delta x}{S\Delta T} \tag{7.19}$$

热流使试样沿着导热方向形成温度梯度。知道热流密度、试样尺寸以及试样末端的温度就可以得到热导率。热丝法就是一种采用这种原理的方法，常用于测量热导率小于25W/(mK) 难熔材料的热导率（Boer 等，1980）。

瞬态法　并不需要关于热流及随时间变化温度场变化的情况。这些方法能确定热扩散率⊖，然后，根据已知的密度和潜热，可计算出热导率。喷涂涂层的热扩散率可以采用两种方法：激光快速加热法（LF）；光束调制法（MB）。

激光快速加热法　自 Parker 等（1961）首次介绍这种方法以来，激光快速加热法变得很流行。这种方法（图7-22）中，有两个平行表面的试样被热绝缘，在其前表面用闪光加热（激光，闪光氙灯）。试样后表面的温度变化被热电偶或者红外探测器记录，根据温度的变化，热扩散率可以采用式（7.20）

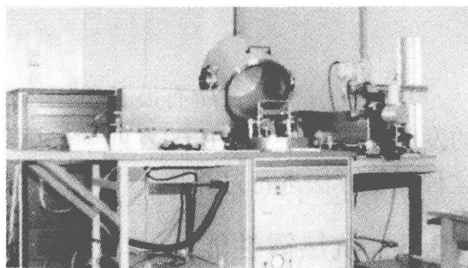


图7-22　安装在法国列摩日大学的激光快速闪光法试验装置

⊖ 德语对此的定义更为精确，热扩散率定义成 *Temperaturleitfähihgket*，即温度的传导。

计算得到

$$a = \frac{0.139d^2}{t_{0.5}} \tag{7.20}$$

公式中，d 是测试试样的厚度，$t_{0.5}$ 是试样背面达到最高温度一半的时间（从闪光开始计时）。Pawlowski（1985）和 Pawlowski 等（1985）对这种方法的边界条件进行过分析，这种方法被用于测量热喷涂多层涂层的接触热阻（Gitzhofer 等，1985）。Kerrisk 讨论过在多孔材料上应用这种方法测热扩散率的可行性（1971，1972）。

光束调制法　Cowan（1963）首先提出了光束调制法。这种方法采用一个小的圆盘状试样，试样被正弦波或者方波均匀地加热，波动温度在试样内传导，试样正面的温度波动与试样背面的温度波动的相位差被用来计算热扩散率。关于热扩散测量的装置的更详细的技术细节可以在 Brandt 和 Neuer（1979）的研究中找到。

潜热是材料本身的性能，可以被定义为

$$c_p = \left(\frac{dq}{dT}\right)_p \tag{7.21}$$

在这个公式中，q 是单位质量上的热量，Touloukian 和 Buyco（1970）介绍了关于潜热的基础物理背景和测量方法。热喷涂涂层的潜热可以采用本森冰卡计（BIC）和差分扫描热量计（DSC）进行测量，Richardson（1984）对此有过更为详细的介绍。

在温度 T 下的密度 $\rho(T)$，取决于在 300K 时的密度以及热膨胀系数，可根据式（7.22）记算。

$$\rho(T) = \frac{\rho_{300}}{1 + 3(TEC)\Delta T} \tag{7.22}$$

式中，$\Delta T = T - 300$；TEC 为热膨胀系数，定义为：

$$TEC = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right) \tag{7.23}$$

式中，L 是试样的长度，喷涂涂层的密度主要采用阿基米德法测量，然后根据热膨胀系数修正到指定温度，根据式（7.22）。Touloukian 对热膨胀系数的测量方法进行过综述（1978）。

谱发射率，$\varepsilon(\lambda, T)$，是温度和波长的函数，定义见式（7.24）（Gaussorgues，1981）：

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{dq_r(\lambda, T)/d\lambda}{dq_{r,bb}(\lambda, T)/d\lambda} \tag{7.24}$$

总的发射率是在所有波长范围内的谱发射率的积分。法向发射率是在辐射面垂直方向上的发射率。热喷涂涂层的发射率采用红外热成像仪进行测量，Martin 和 Fauchais（1981）对这种测量方法进行过介绍。

7.3.3 抗热震性能

抗热震性能（*TSR*），也被称为热应力抗力，是脆性材料抵抗快速温度变化而不失效的能力。*TSR* 取决于加热的条件（稳定热流，瞬态加热，对流加热或者辐射加热等），可以通过材料体内最大的允许温差表达。Hasselman（1970）对于 *TSR* 参数进行了一个总结。在稳定热流情况下，这个参数可以表示为

$$TSR=\frac{\sigma_{f}(1-v)}{ETEC} \tag{7.25}$$

实际上，TSR测量的是沉积于基材上的涂层。因此，残余应力对此会有影响（Sheffler等，1982）。大部分的测试模拟了涂层服役中的条件，典型的用于汽轮机叶片上涂层的热循环测试（燃烧）平台见图7-23所示。

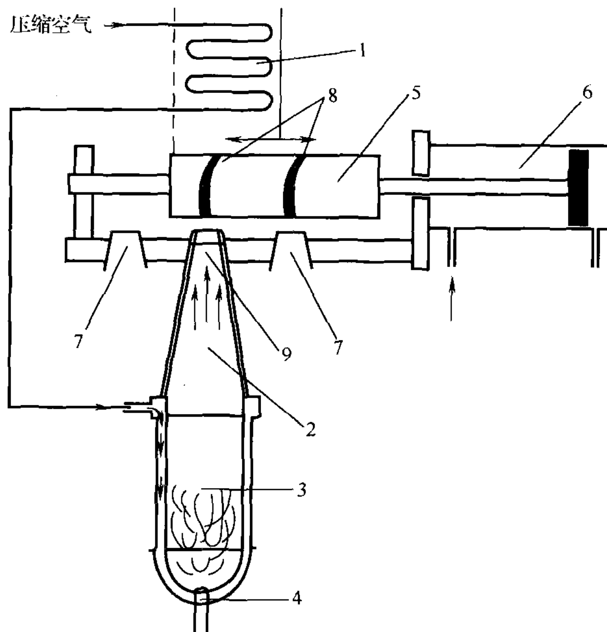


图7-23 典型的用于测试涡轮机叶片的热循环平台的示意图

1—换热器 2—陶瓷热气喷嘴 3—燃烧器 4—燃气喷嘴 5—试样台 6—气动气缸 7—冷却气喷嘴 8—测试试样 9—铂铑热电偶（Cosack等，1992）

复印自 'Thermal barrier coatings on turbine blades by plasma spraying with improved cooling', by T. Cosack *et al.*, *International Gas Turbine Aeroengine Congress Exposition*, Cologne, Germany, 1-4 June, 1992, Paper 92-GT-319，并得到ASM International的许可

这样测试得到的结果是涂层试样失效前经受热震的次数。采用图7-23所示的测试装置，将带涂层的叶片在高温燃气（$T=1760\text{K}$）前加热30s，然后用冷却压缩气冷却相同时间，在冷却过程中，涂层温度下降至$T\approx570\text{K}$。

7.4 涂层的电学性能

7.4.1 电导率

导体，比如金属和合金，具有导电性，其导电性与它的热导率符合魏德曼弗朗兹定律（Wiedmann-Franz-Lorenz law）关系：

$$\frac{\lambda}{\sigma T}=2.45\times10^{-8}\text{W}\Omega/\text{K}^{2} \tag{7.26}$$

电导率随着温度下降而下降，因为电子受晶格的振动（声子）影响而散射，喷涂涂

层的结构（扁平粒子层间结合、孔隙等）影响导电介质的平均自由程，从而影响导体或者半导体的电阻率。导电介质（电子，声子等）同样也会在晶界杂质和孔隙处发生散射。热喷涂导体的电阻率可以通过添加不导电的第二相进行调整。比如金属陶瓷，Pawlowski（1974）研究过 W 中添加 Al_2O_3的方法。在超导体中，当温度高于临界温度 Tc 时候，电子形成库伯对，电荷传输过程中不会有任何阻力。但是当出现下列情况时，这种现象会消失：

- 电流大于临界电流时，$I > I_c$；
- 电流㊀产生的磁场或者外界磁场大于临界磁场时，$H > H_c$。

介电材料和半导体材料中电子分散在两个能带：

- 价带，电子与原子紧密地连接；
- 导带，自由电子可以朝任何方向进行移动。

当施加于价带电子足够高的能量（热能，电能），导带中的电子浓度将上升。它们能越过不同价带的禁区，因此，导电率随着温度而上升。电流可以如同电子导体材料一样通过电子传输。

电阻率㊁随温度的变化被称为电阻热系数（TCR），后者对于金属和合金是正的，而对于介电材料和半导体材料来说是负的。涂层的直流电阻率可以采用四点探针法测量（图7-24），并采用式（7.27）（Maissel 和 Glang，1970）：

$$\rho = \frac{V2\pi s}{I} \tag{7.27}$$

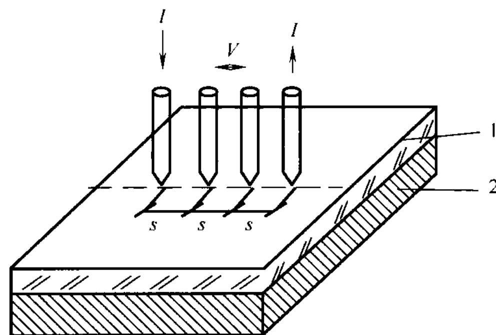


图 7-24 四点探针法用于测量直流电阻率的示意图
1—涂层 2—基材 I—电流 V—电压 s—电极间距

在式（7.27）的符号与图 7-24 中的符号一致。平面试样的电阻可以根据电阻率和几何形状按照式（7.28）算出。比例 $R_s = \rho/d$ 是表面电阻（单位：Ω/m^2），实际中可数出导电面正方形的数量，对于图 7-25a 中的试样，$n = l/w$，

$$R = \left(\frac{\rho}{d}\right)\left(\frac{l}{w}\right) = R_s n \tag{7.28}$$

对于不同形状的长方形薄膜，可以采用 Hall（1977）提出的方法计算方形数目。最后，测量绝缘涂层时，采用平面电极要更合适一些（Nakamichi 和 Kawamura，2001）。

图 7-25b 为测量等离子喷涂氧化铝基材上的 $Fe_3O_4 + NiO$ 电阻器和 Cu 电极。

半导体最重要的参数是临界温度、临界电流和临界磁场密度（Chandler，1989）。这些参数可以采用在可变温度和外加磁场的低温环境中用四点探针测量，或者采用交流磁化率的间接测量方法（Norris，1988）。

最后，电荷的移动能力（电子，孔隙，离子）定义成导电介质在单位电场作用下的移动速度。Arkani 等（1986）曾对这些参数进行过测量。

㊀ 第二种超导体中，磁场穿透材料整体（Rose-Innes 和 Rhoderick，1978）。

㊁ 电阻率反比与电导率，$\rho = 1/\sigma$。

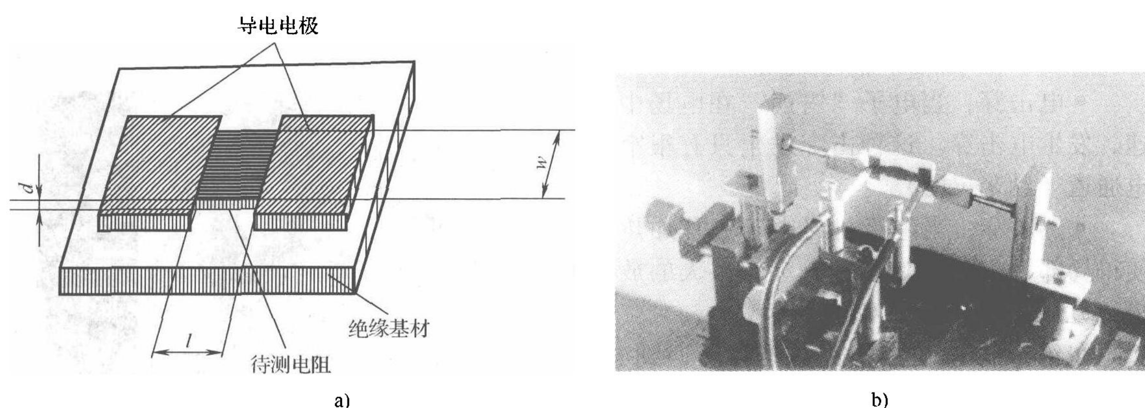


图7-25　平面电阻的测量，测量等离子弧喷涂氧化铝基材上的 Fe_3O_4 + NiO 电阻器和 Cu 电极，以及测量热导率（Pawlowski，1985）

a）平面电阻的测量示意　b）测量装置

7.4.2　介电性能

介电性能可通过外部电场作用下规则分布的电偶极子来表征。材料本身电偶极子形成的电场耦合于外场上，相对介电常数 ε_r 表示的是绝缘体中的介电常数相对于真空的介电常数的比值，它的值取决于电场频率，这是因为绝缘体的极化机理随频率变化而变化，下列一些组成物在交替的电场中相互作用：

- 极化分子（如 H_2O），在低频下；
- 离子，在中频下；
- 电子，在高频下。

另外一个重要的参数是损耗参数，这个参数，同时被称为 tanδ，是电容中的损耗电流造成的。后者源于电子或者离子的导电作用。铁电材料有很高的介电常数的（如 $BaTiO_3$）。一些热喷涂涂层的介电常数，比如，氧化铝，可以是出乎预料地高。事实上，涂层中形成了易吸潮的 γ-Al_2O_3，使得喷涂的 γ-Al_2O_3 涂层的 ε_r 在 10～60 的范围内，这个数值处在氧化铝块体材料（ε_r = 6～9）和水（$\varepsilon_r \approx 88$，在 1kHz 时）之间。另外，金属夹杂和高的孔隙可能是热喷涂绝缘材料中 tanδ 出现意外的增长。介电常数和损耗因素通常采用商业化的电容电桥进行测量，测量试样制备成电容一样，绝缘涂层喷涂于金属基材上，后者同时充当了底部的电极。顶部的电极可以喷涂良好导电的金属涂层或者易变形的导电橡胶（见图7-26）。相对介电常数可以根据式（7.29）得出：

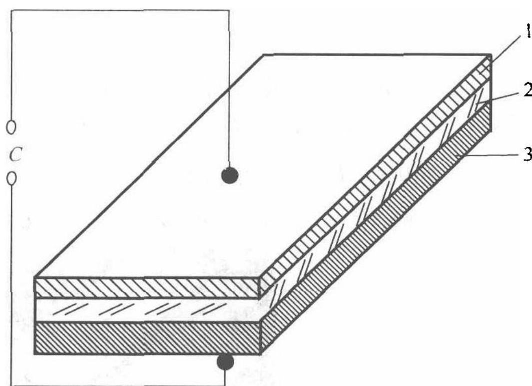


图7-26　测量介电常数装置的示意图

1—顶部电极　2—绝缘涂层　3—金属基材

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{S\varepsilon_0} \tag{7.29}$$

介电材料另外一个重要的性能是绝缘强度，即在电击穿前能经受的最大电场强度。有两种主要的击穿机理：

- 电击穿，当电子“雪崩”在电场中被加速，发生电击穿。这种击穿发生只有很窄的放电通道（纳米尺度）。
- 热击穿，当绝缘材料由于焦耳加热效应使得局部发生熔化，这种击穿有很大的放电通道（几十微米，见图7-27）。

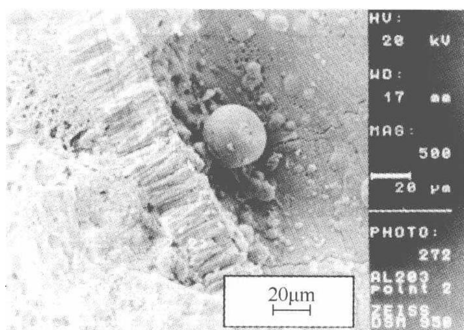


图7-27 大气等离子弧喷涂 Al_2O_3涂层的击穿通道的扫描电镜照片（二次电子，在通道边缘处的柱状晶形态表明了击穿的热作用特点）

在绝缘材料中，热击穿更容易遇到（Yoshimura 和 Bowen，1981）。涂层微观结构含有由于未熔颗粒形成的孔隙，其尺寸从几个微米到几十个微米，它限制了热喷涂涂层的绝缘强度。这些孔隙中的气体（空气或者工作气体）的绝缘强度要低得多，空气的绝缘强度大约是30kV/cm，而多晶氧化铝陶瓷基材的绝缘强度大约是700kV/cm（Morse 和 Hill，1970）。孔隙对绝缘强度中的作用，可以采用简化的 Gerson 和 Marshal（1959）的统计模型进行估计。这个模型并没有考虑喷涂涂层中孔隙的双模分布（Pawlowski，1988）Wiesmann 和 Zeller（1986）提出了一种有新意采用分型模型的方法。

金属基体上的绝缘涂层可能要进行绝缘强度的测试，测试中逐渐增加电压，直至击穿。需要注意在顶部电极和金属基材之间的放电。这种效应可以制备大面积的试样并且铣削与顶部电极接触的部位，以促进击穿发生，使得这种效应被减弱（图7-28）。另外一种可能性是将试样浸入变压器油中，绝缘强度 E 可以采用式（7.30）进行计算（符号见图7-28）

$$E=\frac{V}{d} \qquad (7.30)$$

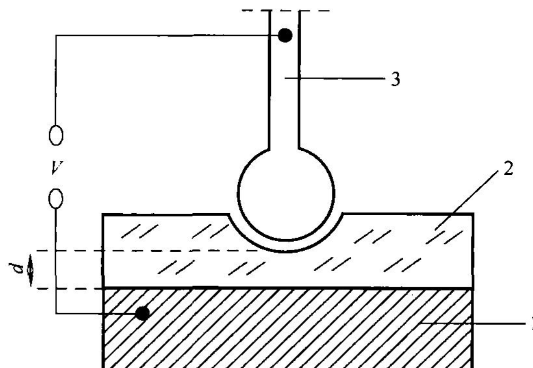


图7-28 绝缘强度探针的示意图

1—金属基材 2—绝缘涂层 3—顶部电极 V—测试电压 d—涂层厚度

阻抗谱是测量绝缘试样在不同频率下（从几赫兹到几十兆赫兹）的阻抗的方法（Macdonald，1987）。如果试样有附带的加热器（见图7-29），反映结果可以作为温度的函数，而且有助于了解涂层的微观结构。比如，Tomaszek 等（2006）证实了等离子弧喷涂 TiO_2涂层中的钠杂质。

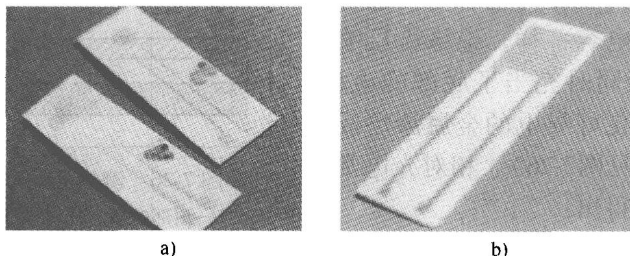

a) b)

图7-29 液料等离子弧喷涂试样图

a）基材顶部 b）基材底部的加热器

7.4.3 表面电子发射率

在电场作用下，材料表面的电子可以被发射出来。电子发射取决于材料的功函数（例如，Ti 的功函数 $\Phi=4.35\text{eV}$），还可通过不平整表面增强。这种增强的效应可以通过 β-因子描述，定义为（Znamirowski 等，2003a，b）：

$$E=\frac{\beta V}{l} \tag{7.31}$$

式（7.31）中，V 是电极之间的电压；l 是电极间距。β-因子从特征发射电流相对于电压曲线的变化或者从发射器的几何形状得出（Znamirowski 等，2004）。电子发射可采用自制的设备进行测量，如图 7-30 所示。

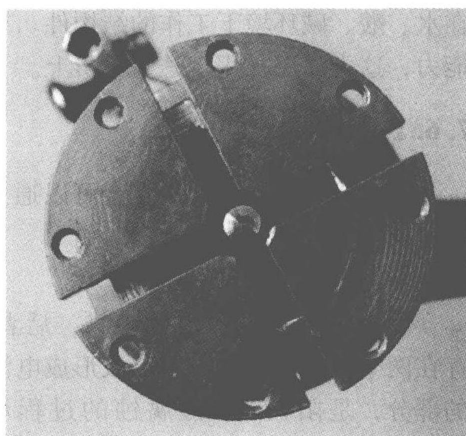


图 7-30 是电子发射电流测量装置的部分示意图中心处为含有半球形铜电极，（Znamirowski 等，2004）

7.5 涂层的磁性能

磁性材料或者铁磁材料具有磁畴。在外加磁场（H）的作用下，这些磁畴可变得整齐分布。有磁畴产生的本地磁场与外加磁场作用，产生磁感应 B。磁性材料的参数从如图 7-31 中的 B-H 曲线得出。

磁性材料可分为软磁或者硬磁材料。软磁材料只需要少量的外加磁场就会磁化，去除外加磁场后试样内还有一定量的剩磁 B_r。为了去除这种磁性，需要外加一点反向磁场，称为矫顽力 H_c。硬磁材料的 B_r 和 H_c 要远大于软磁材料。这意味着这种材料很难磁化或者退磁。硬磁材料通常 $H_c > 12\text{Oe}$（Pawlowski，2003），最大的 B/H 值即所知的相对磁导率 μ_r。硬磁材料也可以用乘积来表征：BH_{max}。热喷涂材料的磁性能对残余应力及喷涂涂层的化学成分（Preece 和 Andrews，1973）很敏感（Kumar 和 Das，1980）。

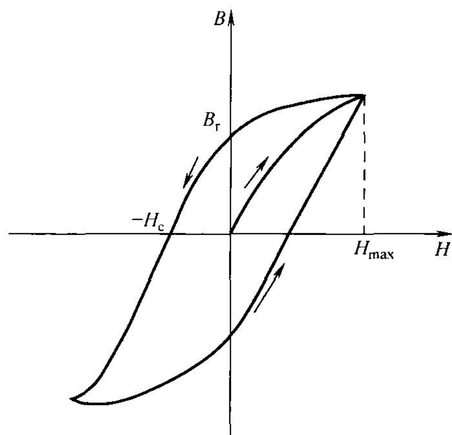


图 7-31 B-H 曲线示例

采用振动试样磁力计可测得恒定磁场下的 B-H 曲线（Norris，1988）。在这个方法中，试样（自支撑涂层或者涂层在抗磁性基材上）悬浮于小线圈内，小线圈与试样一起振动。外部线圈提供一个恒定的磁场。产生正比于试样磁化强度的电压，电压与外部线圈产生的 H 值同时被测量。Cullity（1972）综述了许多测量 B-H 曲线的方法。

7.6 涂层的化学性质

热喷涂涂层被大量用于保护金属和合金的表面防止湿腐蚀技术。这类涂层主要用于包括

在水、酸、碱环境下工作的结构件。另外一个应用的系列要求涂层有强的抗高温气流腐蚀的能力，这类涂层被用于透平电机上。

7.6.1 溶液腐蚀

浸在水溶液中的金属合金可以通过形成离子而溶解。比如，铁可以按照式（7.32）进行溶解：



$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \tag{7.32}$$

铁失去电子，形成电动势，后者反过来降低溶解过程，事实上，在电化学领域，总存在两个电极。电极和电解液形成电池，即所知的原电池。发生腐蚀的那部分，即氧化反应的部分，是阳极⊖。湿腐蚀的过程可以从不同类型的原电池进行划分，即（Bunshah，1994）：

- 异种电极电池，包括两种金属和一种电解液，比如传输水的铜管与铁管连接。
- 浓差电池，具有很多根同种材料的电极，每种与不同成分的溶液接触，重要的例子是充气电池，其中一根电极全部被充气变成阴极，而其他较少充气的电极是阳极。
- 温差电池，电池具有多个同种电极但工作在不同温度，电解液是同样的成分。

要了解材料被哪种金属溶解，首先需要比较表7-8所示的氧化电位。具有更正的电位值的金属就是更接近贵金属，溶解那些电位低些的金属。比如，锌对于铁来说更活跃，因此，在与铁构成的原电池中它将提供电子。

表7-8 298K下一些金属与氢电极相比的氧化电位（Lide，1997）

金属	反应	氧化电位/V
Al	$Al = Al^{3+} + 3e^-$	-1.662
Ti	$Ti = Ti^{2+} + 2e^-$	-1.630
Zn	$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	-0.7618
Cr	$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	-0.407
Fe	$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	-0.447
Ni	$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	-0.257
Mo	$Mo = Mo^{3+} + 3e^-$	-0.200
Cu	$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	+0.3419
Au	$Au = Au^{+} + e^-$	+1.692

抗水溶液腐蚀的涂层可以分为（Bunshah，1994）：

- 阳极涂层（牺牲涂层），涂层较之于基材金属更活跃，比如，在Fe上的Zn或者Al涂层，如果电解液同时接触到涂层与基材，涂层将溶解。
- 阴极涂层，涂层较之于基材更稳定，这种涂层应该没有孔隙或其他的缺陷，因为孔隙或能使电解液同时接触电极，典型的例子是铁基材上的镍涂层。
- 惰性涂层，即采用物理方式保护基材，涂层与基材之间没有任何电化学反应。

⊖ 在电化学方面，阴极是正极而阳极是负极。

• 钝化涂层，采用减缓腐蚀速率的材料。

腐蚀速率可以采用称量的方法，即随着腐蚀的时间对涂敷试样在腐蚀环境下进行称重。腐蚀速率通常采用单位面积的失重除以腐蚀时间（Ailor，1971）。腐蚀可以在电化学电池或者极化电池中进行（图7-32）。

参考电极通常是由甘汞电极或者氢组成，工作电极极化测试试样，标准的流程⊖中，从-30mV～30mV对工作电极进行扫描同时记录电极之间的电流，图7-33给出了常规的电流曲线及电压图。

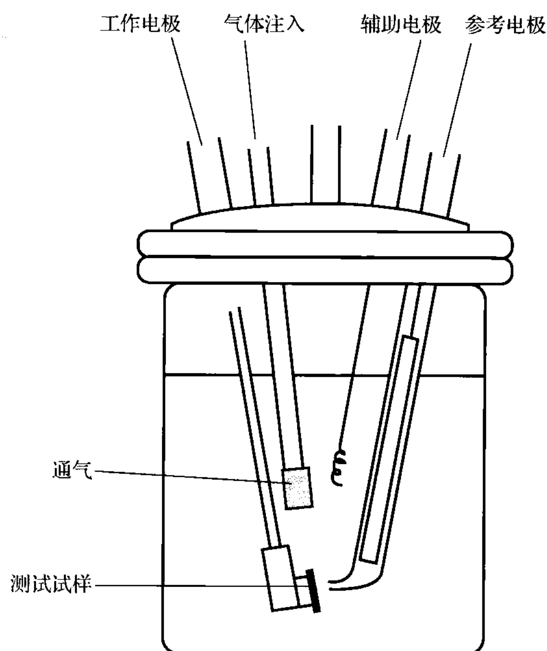


图7-32　极化电池示意图

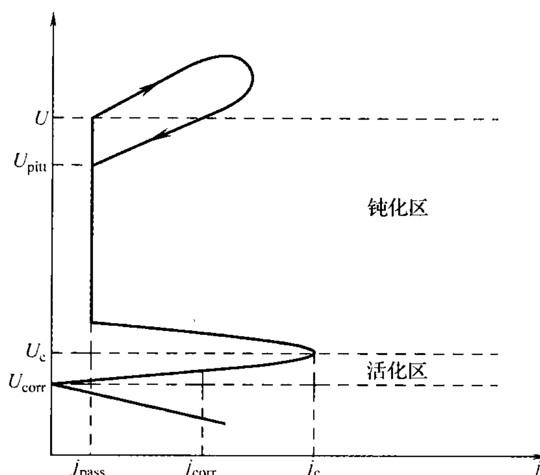


图7-33　测试试样和标准电极组成的原电池中腐蚀电流随着极化电压变化而变化的典型曲线

测试试样是阳极，极化电压U_{corr}，对应着阳极固有的腐蚀电压，在这个电压上，电流开始形成，阳极在电介质中被溶解，这个区被称为活化区，而当电压高于临界电压（U_c，）时，钝化区开始出现。在这个区域内，只有很小的腐蚀电流。这个区域对应于试样表面形成了薄的"钝化膜"，比如Cr上的Cr_2O_3。这个区域结束于点蚀电压U_{pitt}。从此处开始，严重的腐蚀重新从试样表面开始，如果j_{corr}和j_{pass}小的话，或者活化区更大，则材料的耐水溶液腐蚀能力更高。

有下列几种形式的腐蚀：

• 电偶腐蚀，两种不同氧化电位的金属之间发生；
• 晶间腐蚀，形成晶界的溶解；
• 点蚀，在钝化膜上形成的点腐蚀；
• 间隙腐蚀，在涂层下发生的腐蚀。

⊖ 电化学测试常规方法的标准，ASTM G3-89（1999，2，24）。

7.6.2 高温腐蚀

高温腐蚀对应于金属与高温气体（氧气、含碳气体、含硫气体）或者高温液体（金属，盐）的反应。最常见的例子是金属和合金的氧化，氧化速率 k 可以从氧化物增重动力学得到：

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}=\frac{k}{w} \tag{7.33}$$

w-t 曲线可以是抛物线形的，对应于形成致密的氧化膜，或者是线性的，后者对应于氧化物生长通过形成许多独立的岛状氧化物（图 7-34）。

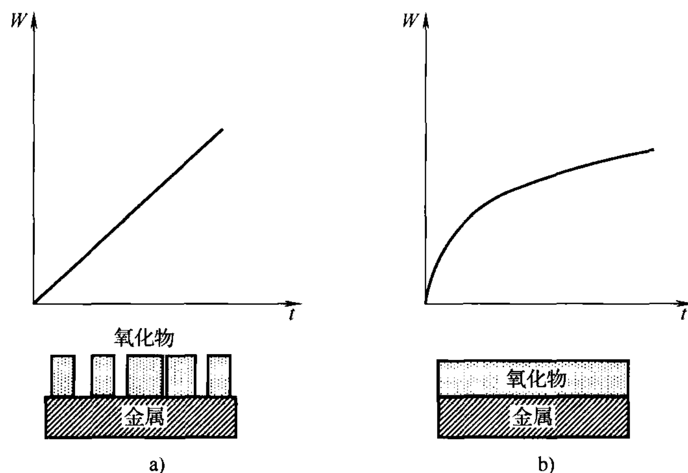


图 7-34 氧化动力学曲线及其对应的氧化膜形貌
a）线性 b）抛物线形

Hocking 等（1989）介绍了另外对应于剥落、蒸发等的氧化动力学。氧化动力学可以采用热重仪进行分析。典型的结果是在一定温度下随着时间延长，试样质量的相对增长量（见第 1 章，图 1-24）。

抗高温腐蚀能力可以通过模拟涂层服役的情况来进行研究，比如，被用于研究热震性能的燃烧平台也可以通过添加腐蚀介质来进行研究。Hodge 等（1980）在燃气中掺杂了水溶的 NaOH 和 NH_4VO_3，腐蚀测试的同时进行微观结构分析，从而可以对腐蚀机理进行分析。

7.7 涂层质量的检测及表征

涂层质量的检测不仅仅是在涂层生产的最后阶段。通常在涂层的研发阶段及后续阶段，或者说每隔数月，就需要对决定涂层质量的性能进行检测和分析。假定这段时间内所消耗的材料是同质量的，而且工艺参数得到了很好的控制，并且保持一致，则这种方法是正确的。现在，许多喷涂车间采用了国际标准协会的 9001 ~9005 标准，这种标准包括了入厂材料及工艺参数的标准控制（Laboucheix，1990）。日常的涂层质量主要通过涂层的目测及同时喷涂试样的截面观察。但是，相对于小试样来说，产品有更为复杂的形状，有可能喷涂前有不同的表面质量，喷涂过程中也会产生不同的应力状态，因此，实际工件上的涂层可能有目测或者微观检测不出来的缺陷。这对于

医学或者航天等对安全性要求极高的领域来说是非常重要的。为达到这些性能要求，无损检测（NDTs）得到了很大的发展。Bucklow（1980），Steffens 等人（1984）和 Crostack 等人（1986）对无损检测的现状进行了综述，有下列无损检测方法被用于热喷涂涂层：

- 热方法，比如应用红外摄像仪、热干涉仪、液晶和热像漆法；
- 声学方法，比如声发射分析或者超声方法；
- 光学和光声法，比如变形全息法，轮廓全息和声学振动试样的全息观察（Meyer 和 Pohl，1989）；
- 电磁法，比如涡流法和磁流分析；
- 燃料渗透法。

NDT 方法应该使如第六章中图 6-32 的宏观缺陷提前被检查出，避免使其在服役中形成涂层的剥落，可能的缺陷有：

- 与基材结合不良，即结合缺陷；
- 垂直裂纹；
- 平面裂纹；
- 气孔串。

这些测试方法中空间分辨率应该达到几十个纳米，此外，为了在工业上得到应用，这些方法还必须：

- 易于应用于大面积的涂层表面；
- 能很快捷地对测试结果进行分析。

现在，主要采用声学和热的方法，它们看起来更符合上述要求。

质量检测过程的标准化工作已有了很大的进步，现在许多标准都在喷涂车间被采用。

7.7.1 声学方法

1. 超声检测

超声信号导向进入水中的试样，可能产生：

- 从涂层表面反射的表面回波；
- 从界面或者中间层的界面（如果有中间层的话）的界面回波；
- 底波，从基材底部传来的（见图 7-35）。

对界面的回波分析可用来检测涂层内的缺陷，而底波可用来分析结合缺陷。Steffens 等（1980）采用频率 3～5MHz的超声波（底波）检测低碳钢上电弧喷涂碳钢涂层的结合缺陷。对回波频率的分析使得成串的孔隙被识别出来。Suga 等（1992）采用频率 2～7MHz 的 X-Y 超声扫描分析了碳钢基材上的 NiCr 涂层。经验证，底波是最适合分析结合缺陷的方法。Namba 等（1992）进行了类似的研究分析 APS 和 VPS 喷涂的 NiCrBSi 涂层。频率为 f = 10MHz 的底波被发现能得到满意的结果，并且与结合强度测试结果吻合很好。Smith 等（1992）对采用 APS 和 HVOF 喷涂的铝/聚合物涂层进行了初步研究，对超声二

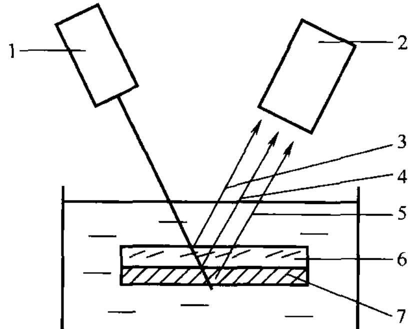


图 7-35 超声检测基本布局的示意图
1—声波发射器 2—接收器 3—表面回波 4—界面回波 5—底波 6—涂层 7—基材

维扫描的数据与显微观察的结果对应较好。最后，Lescribaa 和 Vincent（1996）采用界面回波测试了有 NiCrAlY 打底层和 ZrO_2 盖面曾组成的多层涂层。

超声检测有一个很大缺陷是需要将试样放入水中，因此，大的试样或者液体敏感的涂层不能采用这种方法。此外，在多孔涂层中，声波将被削弱，Patel 和 Almond（1985）报道，每厘米厚的涂层大约损失 500dB。因此，厚的涂层和高孔隙的涂层需要更强的信号发生器。

2. 声发射分析（AEA）

声发射分析通过将压电传感器与测试试样紧固一起，在试样内的声发射被放大，并按照振幅的高低进行分类。由于裂纹产生的信号被计入。裂纹的产生源于应力释放、热或者机械应力，因此，声发射信号非常适合于控制涂层沉积过程或者涂层的热循环过程中，比如，Steffens 等（1984）发现了声发射信号时间的累计数与电弧喷涂涂层的下列参数有对应的关系：

- 电流；
- 雾化气压。

Pacy 和 Stratford（1988）采用声学分析了不同电流大气等离子喷涂的（Al_2O_3-3% TiO_2）涂层及（Al_2O_3-40% TiO_2）涂层。Shankar 等（1983a）采用 AEA 方法对热障涂层热循环过程进行了监控。Almond 等（1983）和 Shankar 等（1983b）采用声发射方法对四点弯曲和拉伸实验进行了监控。Shankar 和他的同事发现 AEA 可以清楚地识别是涂层内失效还是涂层/基材失效。Ostojic 和 McPherson（1986）采用 AEA 方法对浸在水和苯中的火焰喷涂和等离子弧喷涂的 Al_2O_3，Al_2O_3 + 2.5% TiO_2 及 Ni + 5% Al 和 Ni + 20% Al 涂层分析了长时间的声学信号。结果发现，封孔会降低声学传播，信号会随着时间延长而降低。与极化液体（比如水）作用时信号更强。声发射另外一个有趣的应用是对铝基材和顶部氧化铝涂层之间的 Al-Al_2O_3 金属陶瓷涂层厚度及化学成分的优化（Pawlowski，1987b）。顶部的氧化铝涂层在 $T \approx 400$K 时具有尽可能高的绝缘强度，含有不同涂层成分的试样被加热至 400K，选出累积数最低的涂层。最后设计好的涂层被成功用于德国柏林 W. Haldenwager 的铝电晕辊上。

7.7.2 热方法

1. 红外热像仪

Green 等（1983）采用红外热像仪检测热喷涂涂层的缺陷。图 7-36 为系统的示意图。

采用红外摄像头检测需要一个加热电源（激光或者热气流，等）。涂层中的缺陷会影响热扩散，使得表面温度出现微小的差异。采用摄像仪可识别这些差异（$\Delta T < 0.1$K）。测试的表面必须没有油、污染物或者其他物质影响发射率的变化，否则，摄像仪检测到的可能是涂层发射率的不同而不是缺陷（Gitzhofer 等，1987）。红外热像仪被用于：

- 检测喷涂态涂层的缺陷；
- 检测热循环过程中的缺陷的形成；

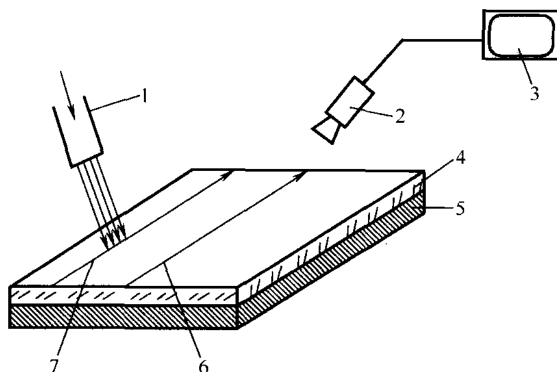


图 7-36 采用红外摄像仪检测热喷涂涂层装置的示意图（根据 Green 等，1983）
1—热气流 2—红外摄像头 3—控制器
4—涂层 5—基材 6—扫描线 7—加热线

● 控制喷涂过程中的表面温度。

Green 等（1983）采用了红外热像仪使不同类型涂层的结合缺陷可视化，缺陷的尺寸从3.2～12mm，小于6.4mm的缺陷不能被检测出来，Steffens 等（1984）报道了类似的检测阈值为5mm。这些作者建议试样加热至 $T=360K$ 的温度，然后在温度从343～353K冷却温度区间进行观察。

Gitzhofer 等（1987）采用红外热像仪观察了铝基材上等离子弧喷涂的 NiCrAlY 和氧化锆涂层在经过20s热循环过程，加热循环中最高温度可达到1573K。实验中发现了垂直裂纹的形成，Andrews 和 Taylor（2000）采用了类似的方法对炉内热循环的热障涂层进行了观察。

Pawlowski 等（1983）采用热像仪对一些等离子喷涂的材料的发射率和热导率进行了测量（见图7-25b），并测量了喷涂过程中 Al_2O_3 涂层的表面温度变化。

2. 热-波干涉仪

静态的热像仪受材料表面发射率的影响很大，观测到的温度差异必须由操作者来判断是涂层内的缺陷还是发射率的变化所导致的。为避免这种缺陷，热-波分析技术得到了发展，实验装置如图7-37所示。

Jaarinen 和 Luukkala（1984）发展了涂层中的热-波理论。这些作者推荐采用热-波干涉仪测量涂层的厚度及涂层的结合缺陷。用热波的相位和波幅分析是可能的，但是热波的相位似乎对结合缺陷更为敏感。Jarrinen 和 Luukkala（1984）采用调制频率在1～20Hz的氩离子激光和红外探测器检测了钢基体上的 WC 和 Cr_2O_3 涂层。Almond 等（1985）同样采用调制频率为1～800Hz的激光，这些作者采用相位分析检测了不锈钢基材上等离子弧喷涂 Cr_2C_3 + NiCr 涂层厚度的差异（频率10～25Hz），并测量了结合缺陷（频率5～63Hz）。Patel 和 Almond（1985）采用了同样的系统检测了不锈钢上的 Mo，Al 和 NiAl 涂层。他们发现，采用小于频率 $f=40Hz$ 的热波可以检测 Al 涂层的结合缺陷。英国 Bath 大学发展的检测系统采用光纤适用于实验室外的检测（Morris 等，1989）。Green 等（1984）研发了用于海军涡轮轴的热波扫描的原型机。用脉冲激光或者加热气流产生热波，每5ms关闭一次，系统成功用于检测尺寸大于1.6mm的“未结合”区域，并且被证明与大气等离子弧喷涂的 NiCrAlMoFe 涂层的结合强度有很好的对应关系。

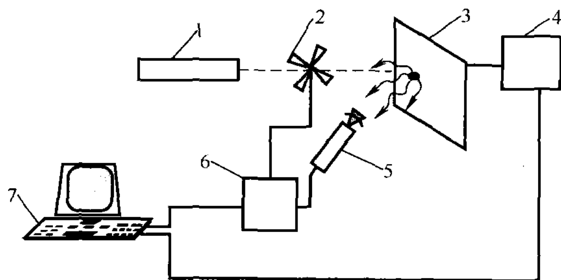


图7-37　采用热-波干涉仪分析热喷涂涂层缺陷的装置示意图
1—热源（激光）　2—调制器　3—测试试样　4—扫描单元　5—红外检测器　6—电子单元　7—PC（根据 Patel 和 Almond，1985）

参考文献

[1] Adam, P. (1977). Merkmale thermischer Spritzverfahren und lhr Einfluβ auf die Eigenschaften der Schichten-Verfahrenstechnische Gesichtspunkten, *VDI Berichte*, 333, 97–103.

[2] Ailor, W.H. (1971). *Handbook of Corrosion Data and Evaluation*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.

[3] Akani, M, Suryanarayanan, R. and Brun, G. (1986). Influence of process parameters on the electrical properties of plasma sprayed silicon, *J. Appl. Phys.*, 60, 457–459.

[4] Almond, D.P., Moghisi, M. and Reiter, H. (1983). The acoustic emission of plasma sprayed coatings, *Thin Solid Films*, **108**, 439–447.

[5] Almond, D.P., Patel, P.M., Pickup, I.M. and Reiter H. (1985). An evaluation of the suitability of thermal wave interferometry for the testing of plasma sprayed coatings, *NDT Int.*, **8**, 17–24.

[6] Alonso, F., Fagoaga, I. and Oregui, P. (1991). Erosion protection of carbon–epoxy composites by plasma sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **49**, 482–488.

[7] Andrews, D.J. and Taylor, J.A.T. (2000). Quality control of thermal barrier coatings using acoustic emission, *J. Therm. Spray Technol.*, **9**, 181–190.

[8] Andritschky, M., Teixiera, V., Rebouta, L., Buchkremer, H.P. and Stöver, D. (1995). Adherence of combined physically vapour-deposited and plasma-sprayed ceramic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **76–77**, 101–105.

[9] Askwith, T.C. (1980). The basic mechanism of wear, *Surf. J.*, **11**, 2–9.

[10] Barbezat, G., Hochstrasser, J. and Nicoll, A.R. (1991). Caractérisation et contrôle des revêtements deposés par projection thermique, Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, unpublished data.

[11] Beauvais, S., Guipont, V., Jeandin, M., Juve, D., Treheux, D., Robinson, A. and Saenger, R. (2004). Study of the influence of microstructure on electric properties of plasma sprayed alumina coatings using the scanning electron microscope mirror effect (SEMME) method, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[12] Beghini, M., Bertini, L., Frendo, F. and Giorni, E. (1997). Determination of thermal sprayed coatings elastic modulus using four point bedning point, in *Surface Treatment 97*, M.H. Aliabadi and C.A. Brebbia (Eds), Computational Mechanics Publications, Boston, MA, USA, pp. 60–70.

[13] Berndt, C.C. and Herman, H. (1983). Properties and phase studies of plasma sprayed Y-stabilized zirconia thermal barrier coatings, in *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 175–179.

[14] Berndt, C.C. and McPherson, R. (1980). A fracture mechanics approach to the adhesion of flame and plasma sprayed coatings, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 310–316.

[15] Berthe, L., Bartnicki, E., Bolis, C., Boustie, M., Arrigini, M., Barradas, S., Jeandin, M., Barbezat, G., Dumont, B. and Desalos, Y. (2002). Developments in laser shock adhesion test (LASAT), in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 587–591.

[16] Blann, G.A. (1992). The important role of microstructural evaluation in each phase of thermally sprayed coatings application, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 959–966.

[17] Blann, G.A., Diaz, D.J. and Nelson, J.A. (1989). Raising the standards for coatings analysis, *Adv. Mater. Proc.*, **12**, 31–36.

[18] Blanpain, B., Mohrbacher, H., Liu, E., Celis, J.P. and Roos, J.R. (1995). Hard coatings under vibrational contact conditions, *Surf. Coat. Technol.*, **74–75**, 953–958.

[19] Brandt, R. and Neuer, G. (1979). Thermal diffusivity of solids – analysis of a modulated heating-beam technique, *High Temp. High Press.*, **11**, 59–68.

[20] Brotzen, F.R. (1994). Mechanical testing of thin films, *Int. Mater. Rev.*, **39**, 24–45.

[21] Buchmann, M., Escribano, M, Gadow, R., Bürkle, G., Mahlich, M. and Fecht, H.J. (2002). On the elastic mechanical properties of thermally sprayed coatings, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 598–605.

[22] Bucklow, I.A. (1980). Possible methods for the NDT of sprayed coatings, *Surf. J.*, **11**, 3–12.

[23] Bunshah, R.F. (1994). Metallurgical application, in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 2nd Edition, R.F. Bunshah (Ed.), Noyes, Park Ridge, NJ,

USA, pp. 740–762.

[24] Buran, U. and Fischer, M. (1988). Properties of plasma spray coatings for piston ring running surfaces, in *1st Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik, Wohlen, Switzerland, pp. 25–36.

[25] Burnett, P.J. and Rickerby, D.S. (1987). Assessment of coating hardness, *Surf. Eng.*, 3, 69–76.

[26] Buzon, J. and Roussel, J.C. (1981). Spectrometrie d'absorption dans l'infrarouge, *Tech. Ingén.*, **P2 855**, 1–10.

[27] Castejon, B., Ougoughi, L. and Pedoussaut, N. (2005). *Projection Plasma de Dioxyde de Titane*, Undergraduate student project under the direction of L. Pawlowski, ENSCL, Lille, France.

[28] Celis, J.P., Drees, D., Maesen, E. and Roos, J.R. (1993). Quantitative determination of through-coating porosity in thin ceramic PVD coatings, *Thin Solid Films*, **224**, 58–62.

[29] Chandler, P.E. (1989). High T_c – the role of plasma spraying, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 93.

[30] Chiang, S.S., Marshal, D.B. and Evans, A.G. (1981). A simple method for adhesion measurements, in *Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic–Metal Systems*, Materials *Science Research*, Vol. 14, E. Pash and A.G. Evans (Eds), Plenum Press, New York, NY, pp. 603–617.

[31] Chicot, D., Démarécaux, P. and Lesage, J. (1996). Interface indentation test for the determination of adhesive properties of thermal sprayed coatings, *Thin Solid Films*, 283, 151–157.

[32] Colin, C., Boussuge, M., Valentin, D. and Desplanches, D. (1988). Mechanical testing of plasma aprayed coatings of ceramics, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2121–2128.

[33] Cosack, T., Pawlowski, L., Schneiderbanger, S. and Sturlese, S.(1992). Thermal barrier coatings on turbine blades by plasma spraying with improved cooling, in *Proceedings of the 37th ASME International Gas Turbine and Aeroengineering Congress and Exposition*, Cologne, Germany, 1–4 June, Paper 92-GT-319.

[34] Cowan, R.D. (1963). Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures, *J. Appl. Phys.*, 34, 926–927.

[35] Crostack, H.-A., Krüger, A. and Pohl, K.-J. (1986). Zerstörungsfreie Qualitätssicherung von Beschichtungen, *VDI Ber.*, **624**, 115–146.

[36] Cullity, B.D. (1972). *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Reading, MA, USA.

[37] Cullity, B.D. (1977). *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Edition, Addison-Wesley, Reading, MA, USA.

[38] Das, D.K., Srivastava, M.P., Joshi, S.V. and Sivakumar, R. (1991). Scratch adhesion testing of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **46**, 331–345.

[39] Dearnley, P.A., Hyland, M.M., Metson, J.B. and Roberts, K.A. (1991). Analysis of vacuum plasma sprayed α-titanium, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 884–886.

[40] de Boer, J., Butter, J., Grosskopf, B. and Jeschke, P. (1980).Hot wire technique for determining high thermal conductivities, *Refract. J.*, September/October, 1–6.

[41] Deram, V., Minichiello, C., Vannier, R.-N., Le Maguer, A., Pawlowski, L. and Murano, D. (2003). Microstructural characterizations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **166**, 153–159.

[42] Despujols, J. (2000). Spectrométrie d'émission des rayons X, *Tech. Ingén.*, **P2 695**, 1–19.

[43] Diaz, D.J. (1992). The microstructural characterization of thermally sprayed coatings using digital X-ray mapping, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 953–957.

[44] Diaz, D.J. and Blann, G.A.(1991). Thermally sprayed coatings, *ASTM Stand. News*, May, 48–53.

[45] Elssner, G., Kunkel, K., Dieser, K., Weber, S. and Kopp, W.-U. (1990). Preparation of ceramic sprayed coatings on metal substrates, *Pract. Metall.*, 27, 211–230.

[46] Eskling, A. (1997). Sample preparation technique for metallography of surface coatings, in *Surface Modification Technology, X*, T.S. Sudarshan, K.A. Khor and M. Jeandin (Eds), The Institute of Materials, London, UK, pp. 641–654.

[47] Eyre, T.S. (1984). Wear: laboratory tests and field evaluation, *Surf. J.*, 15, 7–13.

[48] Finlayson, T.R., Fayman, Y.C., Lowe, D.B., Przelozny, Z. and Smith, T.F. (1990). Flux pinning studies for plasma sprayed $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, in *Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductors*, Senai, Japan, 6–9 November, pp. 1–4.

[49] Föhl, J., Weißenberg, T. and Wiedemeyer, J. (1988). General aspects for tribological applications of hard particle coatings, in *1st Plasma Technik Symposium*, Vol. 3, S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik, Wohlen, Switzerland, pp. 23–34.

[50] Fournier, D., Saint-Jacques, R.G., L'Esperance, G., Brunet, C. and Dallaire, S. (1985). Microstructure and composition of plasma sprayed TiC coatings, in *Proceedings of Electron Microscope and Analysis Group'85*, Newcastle upon Tyne, UK, 2–5 September, pp. 543–546.

[51] Fowler, D.B. (1991). Metallographic evaluation of thermally sprayed coatings, *ASTM Stand. News*, May, 54–57.

[52] Fowler, D.B., Riggs, W. and Russ, J.C. (1990), Inspecting thermally sprayed coatings, *Adv. Mater. Proc.*, 138, 54–57.

[53] Gaussorgues, G. (1981). *La Thermographie Infrarouge*, Technique et Documentation, Paris, France.

[54] Gerson, R. and Marshall, T.C. (1959). Dielectric breakdown of porous ceramics, *J. Appl. Phys.*, 30, 1650–1653.

[55] Gill, S.C. and Clyne, T.W. (1994). Investigation of residual stresses generation during thermal spraying by continuous curvature measurements, *Thin Solid Films*, 250, 172–180.

[56] Gitzhofer, F., Pawlowski, L., Lombard, D., Martin, C., Kaczmarek, R. and Boulos, M. (1985). The apparent thermal diffusivity and thermal contact resistance in plasma sprayed multicoatings, *High Temp. High Press.*, 18, 563–573.

[57] Gitzhofer, F., Martin, C. and Fauchais, P. (1987). Contrôle par thermographie infrarouge de l'apparition de fissures dans un materiau céramique projeté par plasma et soumis a un cyclage thermique, *Rev. Gén. Therm.*, 301, 63–69.

[58] Glandus, J.C., Platon, F. and Boch, P. (1979). Measurements of the elastic moduli of ceramics, *Mater. Eng. Appl.*, 1, 243–246.

[59] Gouldstone, A., Prchlik, L., Kulkarni, A. and Sampath, S. (2004). Elastoplastic characterization of thermal spray coatings using instrumented indentation, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[60] Gräf, I. (1981). Metallographic investigations of plasma sprayed titanium and titanium alloy coatings, *Zeiss Inform. Oberk.*, 25, 13–19.

[61] Green, D.R., Schmeller, M.D. and Sulit, R.A. (1983). Thermal NDE method for thermal spray coatings, in *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference Essen*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 24–27.

[62] Green, D.R., Wandling, C.R., Gatto, F.B. and Rogers, F.S. (1984). System for NDE of thermal spray coating bonds, in *2nd National Conference on Thermal Spray*, Long Beach, CA, USA, 31 October–2 November, pp. 125–133.

[63] Grützner, H. and Weiss, H. (1991). A novel shear test for plasma sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 45, 317–323.

[64] Guo, D.Z. and Wang, L.J. (1992). Measurements of the critical strain energy release rate of plasma-sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 56, 19–25.

[65] Guyonnet, J. and Fauchais, P. (1975). Projection au chalumeau à plasma de revêtements

céramiques à coefficients de frottement variables, in *International Round Table Study of Applications of Transport Phenomena in Thermal Plasmas*, C. Bonnet (Ed.), CNRS, Odeillo, France, Paper IV.5.

[66] Hall, P.M. (1997). Resistance calculation for thin film rectangles, *Thin Solid Films*, 300, 256–264.

[67] Hantsche, H. (1988). Röntgenmikroanalyse mit dem Raster-Elektronenmikroskop, in *Raster-Elektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, G. Pfefferkorn (Ed.), Seminar No. 9658/01.028, Technische Akademie Esslingen, Esslingen, Germany.

[68] Harmsworth, P.D. and Stevens, R. (1992). Microstructure of zirconia–yttria plasma sprayed thermal barrier coatings, *J. Mater. Sci.*, 27, 616–624.

[69] Hasselman, D.P.H. (1970). Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium, *Ceram. Bull.*, 49, 1033–1037.

[70] Haure, T., Denoirjean, A., Tristant, P., Desmaison, J., Fauchais, P. and Maître, A. (2003). Interconnected porosity af plasma sprayed alumina coatings: evaluation and modification, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1317–1324.

[71] Hermansson, L., Eklund, L., Askengren, L. and Carlsson, R. (1985). On the microstructure of plasma-sprayed chromium oxide, unpublished data.

[72] Hobson, M.K. and Reiter, H. (1988). Residual stresses in ZrO_2–8 % Y_2O_3 plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 34, 33–42.

[73] Hocking, M.G., Vasantasree, V. and Sidky, P.S. (1989). *Metallic and Ceramic Coatings*, Longman, Burnt Hill, UK.

[74] Hodge, P.E., Stecura, S., Gedwill, M.A., Zaplatynsky, I. and Levine, S.L. (1980). Thermal barrier coatings: burner rig hot corrosion test results. *J. Mater. Energy Syst.*, 1, 47–58.

[75] Holcombe, C.E., Jr (1978). Fabrication of thin walled ceramic structures, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57, 610.

[76] Holmberg, K. and Matthews, A. (1994). Coatings tribology: a concept, critical aspects and future directions, *Thin Solid Films*, 253, 173–178.

[77] Ingo, G.M. (1991). Origin of darkening in 8 wt% yttria–zironia plasma sprayed thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 381–386.

[78] Ingo, G.M., Parapazzo, E., Bagnarelli, O. and Zacchetti, N. (1990). XPS studies on cerium, zirconium and yttrium valence states in plasma sprayed coatings, *Surf. Interface Anal.*, 16, 515–519.

[79] Jaarinen, J. and Luukkala, M. (1984). The use of thermal waves for non-destructive evaluation of plasma sprayed coatings, in *Proceedings of the 3rd European Conference on Nondestructive Testing*, Florence, Italy, 15–18 October, pp. 128–137.

[80] Jacobson, B.E. (1982). Microstructure of PVD-deposited films characterized by transmission electron microscopy, in *Deposition Technologies for Films and Coatings*, R.F. Bunshah (Ed.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, USA, pp. 288–234.

[81] Jaworski, R., Pawlowski, L., Roudet, F. and Petit, F. (2007). Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO_2 coatings using scratch test, *Surf. Coat. Technol.*, doi: 1016/j.surfcoat.2007.09.44.

[82] Keller, T., Wagner, W., Ilavsky, J., Margadant, N., Siegmann, S., Pisacka, J., Matejicek, J., Barbezat, G., Fiala, P. and Pirling, T. (2001). Microstructural studies of thermally sprayed deposits by neutron scattering, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 653–660.

[83] Kelly, A. and Macmillan, N.H. (1986). *Strong Solids*, Clarendon Press, Oxford, UK.

[84] Kerrisk, J.F. (1971). Thermal diffusivity of heterogeneous materials, *J. Appl. Phys.*, 42, 267–271.

[85] Kerrisk, J.F. (1972). Thermal diffusivity of heterogeneous materials, II. Limits of steady state approximation, *J. Appl. Phys.*, 43, 112–117.

[86] Kesler, O., Matejicek, J., Sampath, S., Suresh, S., Gnaeupel-Herold, T., Brand, P.C.

and Prask, H.J. (1998). Measurements of residual stresses in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings, *Mater. Sci. Eng., A*, **257**, 215–224.

[87] Kitahara, S. and Hasui, A. (1974). A study of bonding mechanism of sprayed coatings, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 747–753.

[88] Kozerski, S. (1986). The oxide reduction in the plasma sprayed NiAl layers, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press Canada, Willowdale, Canada, pp. 845–853.

[89] Kumar, K. and Das, D. (1980). Role of atmosphere in the crystallization of amorphous plasma sprayed SmCo deposits, *J. Appl. Phys.*, **51**, 1031–1035.

[90] Kuroda, S. and Clyne, T.W. (1991). The quenching stresses in thermally sprayed coatings, *Thin Solid Films*, **200**, 49–66.

[91] Laboucheix, V. (1990). *Traité de la Qualité Totale*, Dunod, Paris, France.

[92] Leidheiser, H., Jr., Music, S., Vertes, A., Herman, H. and Zatorski, R.A. (1984). Metal/flame–aluminium interface as studied by emission Mössbauer spectroscopy, *J. Electrochem.* Soc., **131**, 1348–1349.

[93] Leistner, E. (1993). Preparation and characterization of thermal sprayed coatings, in *Thermische Spritzkonferenz 93*, Vol. 152, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 127–132.

[94] Lescriba, D. and Vincent, A. (1996). Ultrasonic chracaterization of plasma sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **81**, 297–306.

[95] Li, H., Ng, B.S., Khor, K.A., Cheang, P. and Clyne, T.W. (2004). Raman spectroscopy determination of phases within thermal sprayed hydroxyapatite splats and subsequent *in vitro* dissolution examination, *Acta Mater.*, **52**, 445–453.

[96] Lide, D.L. (1997). *Handbook of Chemistrty and Physics*, CRC Press, New York, NY, USA.

[97] Lima, R.S., Kruger, S.E., Lamouche, G. and Marple, B.R. (2003). Elastic modulus measurements via laser–ultrasonic and Knoop indentation techniques, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1369–1378.

[98] Loeb, A.L. (1954). Thermal conductivity: VIII, a theory of thermal conductivity of porous materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 96–99.

[99] Lopez, E., Zambellei, G. and Nicoll, A.R. (1991). An indentation test for the measurement of cohesion of plasma sprayed composite coatings, in *2nd Plasma Technik Symposium*, S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik, Wohlen, Switzerland, pp. 285–291.

[100] Loretto, M.H. (1984). *Electron Beam Analysis of Materials*, Chapman & Hall, New York, NY, USA.

[101] Lutz, E.H. (1993). Plasma ceramics, *Powder Metall. Int.*, **25**, 131–137.

[102] Macdonald, J.R. (1987). *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.

[103] Maissel, L.I. and Glang, R. (1970). *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw Hill, New York, NY, USA.

[104] Malingrey, B. (1984). Spéctrométrie d'absorption dans l'infrarouge, *Tech. Ingén.*, **P 2 845**, 1–14.

[105] Margadant, N., Siegmann, S., Patscheider, J., Keller, T., Wagner, W., Ilavsky, J., Pisacka, J., Barbezat, G. and Fiala, P. (2001). Microstructure–property relationship and cross-property correlations of thermal sprayed Ni-alloy coatings, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 643–652.

[106] Martin, C. and Fauchais, P. (1981). Mesure par thermographie infrarouge de l'émissivité de materiaux céramiques, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **18**, 95–108.

[107] Martin, J.L. and George, A. (1998). *Caractérisation Expérimentale des Matériaux II*, Presse Polytechnique et Universitaire Romande, Lausanne, Switzerland.

[108] McPherson, R. (1984). A model for thermal conductivity of plasma sprayed ceramic coatings, *Thin Solid Films*, **112**, 89–95.

[109] McPherson, R. (1989). A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **39/40**, 173–181.

[110] McPherson, R. and Shafer, B.V. (1982). Interlamellar contact within plasma sprayed coatings, *Thin Solid Films*, 97, 201–204.
[111] Mehan, R.L., Jackson, M.R., Rairden, J.R. and Carter, W.T. (1987). The use of a ring test to evaluate plasma deposited metals, *J. Mater. Sci.*, 22, 4476–4483.
[112] Meyer, E.H. and Pohl, K.-J. (1989). Further development of the holographic sound field imaging method for testing thermal sprayed coatings, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 33.
[113] Morris, J.D., Almond, D.P., Patel, P.M. and Reiter, H. (1989). Developments in thermal wave non-destructive testing systems for thermal spray coatings, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 99.
[114] Morse, C.T. and Hill, G.J. (1970). The electric strength of alumina: the effect of porosity, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **18**, 23–35.
[115] Nakamichi, M. and Kawamura, H. (2001). Mechanical and electrical properties of Al_2O_3–TiO_2 coating as electrical insulator, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1039–1043.
[116] Namba, Y., Nakazato, H. and Honma, K. (1992). An ultrasonic method to study the adhesion of thermally sprayed coatings, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 241–245.
[117] Norris, D.A. (1988). Synthesis and characterization of yttrium based superconductors, *BSc Thesis*, Department of Physics, Monash University, Australia.
[118] Noutomi, A., Kodama, M., Inoue, Y., Ono, T., Kawano, M. and Tani, N. (1989). Residual stresses measurement on plasma sprayed coatings, *Weld. Int.*, **11**, 947–953.
[119] Noyan, I.C. and Cohen, J.B. (1987). *Residual Stress-Measurements by Diffraction and Interpretation*, Springer-Verlag, New York, NY, USA.
[120] Nygårds, C.M., White, K.W. and Ravi-Chandar, K. (1998). Strength of HVOF coating–substrate interfaces, *Thin Solid Films*, **332**, 185–188.
[121] Oberländer, B. and Kvernes, I. (1983). Metallographic studies on plasma sprayed duplex coating system, *Metallography*, **16**, 117–135.
[122] Oliver, W.C. and Pharr, G.M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater.* Res., 7, 1564–1583.
[123] Ostojic, P. and McPherson, R. (1986). Acoustic emission study of environmental effects in thermally sprayed coatings, *Thin Solid Films*, **136**, 215–227.
[124] Ostojic, P. and McPherson, R. (1987). Identation toughness testing of plasma sprayed coatings, *Mater. Forum*, **10**, 247–255.
[125] Ostojic, P. and McPherson, R. (1988). Indentation toughness: its characteristics in thermally sprayed coatings, *Mater. Sci. Forum*, **34–36**, pp. 451–455.
[126] Pacey, R.A. and Stratford, V.(1988). *In-situ* acoustic emission monitoring of the plasma spraying process, in *1st Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik, Wohlen, Switzerland, pp. 135–144.
[127] Pantucek, P., Lugscheider, E. and Miller, U. (1991). Influence of surface temperature during plasma spraying on residual stresses in TBC's, in *2nd Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik, Wohlen, Switzerland, pp. 143–150.
[128] Parker, W.J., Jenkins, R.J., Butler, C.P. and Abbott, G.L. (1961). Flash method for determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity, *J. Appl. Phys.*, 32, 1679–1684.
[129] Patel, P.M. and Almond, D.P. (1985). Thermal wave testing of plasma sprayed coatings and a comparison of the effects of coating microstructure on the propagation of thermal and ultrasonic waves, *J. Mater. Sci.*, **20**, 955–966.

[130] Pawlowski, L. (1974). A study of electrical and structural properties of plasma sprayed $Al_2O_3 + W$ coatings, in *Proceedings of the 2nd Polish Symposium on Plasma Chemistry*, Czestochowa, Poland, October, pp. 278–284.
[131] Pawlowski, L. (1985). Optimisation des Paramétres de Projection des Céramiques par Plasma d'Arc. Etude des Proprietes Physiques et Thermophysiques des Couches Projetées – Example d'Application: Substrats pour la Microélectronique Hybride, DSc Thesis, The University of Limoges, Limoges, France.
[132] Pawlowski, L. (1987a). Microstructural study of plasma sprayed alumina and nickel chromium coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **31**, 103–116.
[133] Pawlowski, L. (1987b). W. Haldenwanger, Berlin, Germany, unpublished data.
[134] Pawlowski, L. (1988). The relationship between structure and dielectric properties in plasma sprayed alumina coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **35**, 285–298.
[135] Pawlowski, L. (1991). The properties of plasma sprayed aluminium–aluminium oxide cermets, *Surf. Coat. Technol.*, **48**, 219–224.
[136] Pawlowski, L. (1996). Technology of thermally sprayed anilox rolls: state of art, problems and perspectives, *J. Therm. Spray Technol.*, *5*, 317–334.
[137] Pawlowski, L. (1998). Mikrogefügeuntersuchungen an thermisch gespritzten Schichten, *Structure*, **33**, 11–13.
[138] Pawlowski, L. (2003). *Dépôts Physiques. Techniques, Microstructures et Propriétés*, Presse Polytechnique et Universitaire Romande, Lausanne, Switzerland.
[139] Pawlowski, L. and Fauchais, P. (1986). The least square method in the determination of thermal diffusivity using flash method, *Rev. Phys. Appl.*, **21**, 83–86.
[140] Pawlowski, L. and Fauchais, P. (1992). Thermal transport properties of thermally sprayed coatings, *Int. Mater. Rev.*, 37, 271–289.
[141] Pawlowski, L., Martin, C. and Fauchais, P. (1983). The application of infrared thermography in testing the coatings and optimizing the plasma spraying process, in *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference Essen*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 31–36.
[142] Pawlowski, L., Fauchais, P. and Martin, C. (1985). Analysis of boundary conditions and transient signal treatment in diffusivity measurements by laser pulse method, *Rev. Phys. Appl.*, **20**, 1–11.
[143] Pepperhoff, W. (1965). Quantitative Auflichtmikroskopie mit Hilfe aufgedampfter Interferenzschichten, *Arch. Eisenhüt.*, **36**, 941–950.
[144] Podlesak, H., Schnick, T., Pawlowski, L., Steinhäuser, S. and Wielage, B. (2000). Microscopic study of Al–SiC particulate composites processed by laser shocks, *Surf. Coat. Technol.*, **124**, 32–38.
[145] Postek, M.T., Howard, K.S., Johnson, A.H. and McMichael, K.L. (1980). *Scanning Electron Microscopy. A Student's Handbook*, Postek and Ladd Research Industries, Inc., Williston, VT 05495, USA.
[146] Preece, I. and Andrews, C.W.D. (1973). Plasma spraying of ferrites, *J. Mater. Sci.*, **8**, 964–967.
[147] Puerta, D.G. (2005). The preparation and evaluation of thermal spray coatings: mounting, *J. Therm. Spray Technol.*, **14**, 450–452.
[148] Richardson, M.J. (1984). Application of differential scanning calorimetry to the measurements of specific heat, in *Compendium of Thermophysical Properties Measurements Methods*, K.D. Maglic, A. Cezairliyan and V.E. Peletsky (Eds), Plenum Press, New York, NY, USA.
[149] Rickerby, D. (1996). Measurements of coating adhesion, in *Metallic and Ceramic Protective Coatings*, K.H. Stern (Ed.), Chapman & Hall, London, UK, pp. 306–334.
[150] Ritter, A.M. and Henry, M.F. (1982). Microstructure of a plasma-sprayed superalloy coating/substrate, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2741–2752.
[151] Rose-Innes, A.C. and Rhoderick, E.H. (1978). *Introduction to Superconductivity*, Pergamon Press, Oxford, UK.
[152] Rückert, M. (1989). Plasma spray coating symposium, *Structure*, **20**, 15–18.
[153] Rückert, M., Wigren, J. and Svantesson, J. (1989). Metallographic preparation of palsma

sprayed ZrO_2 coatings sprayed under varying conditions, *Pract. Metall.*, **28**, 227–237.
[154] Safai, S. and Herman, H (1977). Microstructural investigation of plasma sprayed aluminium oxide, *Thin Solid Films*, **45**, 295–307.
[155] Sampath, S. (1993). Microstructural characteristics of plasma spray consolidated amorphous powders, *Mater. Sci. Eng., A*, **167**, 1–10.
[156] Sandt, A. and Krey, J. (1985). NiCrBSi-Schichten mit Hartstoff-Beimischungen, Teil II: Verhalten bei gleitender and abrasiver Verschleißbeanspruchung, *Metall*, **39**, 15–19.
[157] Sexsmith, M. and Troczynski, T. (1994). Peel adhesion test for thermal spray coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, **3**, 404–411.
[158] Shadley, J.R., Rybicki, E.F., Xiong, Y., McGrann, R.T.R. and Savarimuthu, A.C. (2000). An ASM recommended practice for evaluation of Young's modulus and Poisson ratio of thermal spray coatings bonded to a substrate, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1291–1295.
[159] Shankar, N.R., Berndt, C.C. and Herman, H. (1983a). Structural integrity of thermal barrier coatings by acoustic emission studies, in *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 41–45.
[160] Shankar, N.R., Berndt, C.C., Herman, H. and Rangawamy, S. (1983b). Acoustic emission from thermally cycled plasma sprayed oxides, *Ceram. Bull.*, **62**, 614–619.
[161] Sheffler, K.D., Graziani, R.A. and Sinko, G.C. (1982). *JT9D Thermal Barrier Coated Vanes*, NASA Report CR-16964, NASA, Lewis Research Center, Cleveland, OH, USA.
[162] Shinde, S.L., Reimanis, I.E. and De Jonghe, L.C. (1987). Degradation in thermal barrier coatings, *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 60–64.
[163] Siemers, P. and Mehan, R.L. (1983). Mechanical and physical properties of plasma sprayed stabilized zirconia, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3**, 828–840.
[164] Smith, R.W., Jiao, D., Rose, J. and Roggs, W. (1992). An NDT method for measuring the quality of aluminium/polyester thermal sprayed coatings, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 227–234.
[165] Spinner, S. and Tefft, W.E. (1961). A method for determining mechanical resonance frequencies and for calculating elastic moduli from these frequencies, *Proc. ASTM*, **61**, 1221.
[166] Steffens, H.-D. and Beczkowiak, J. (1983) Adhesion by low pressure plasma spraying, in *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 218–221.
[167] Steffens, H.-D., Crostack, H.-A. and Beczkowiak, J. (1984). Testing and inspection of coatings, in *Coatings for High Temperature Application*, E. Lang (Ed.), Applied Science Publishers, London, UK, pp. 193–215.
[168] Suga, Y., Harjanto, Y. and Takahashi, J. (1992). Study on the ultrasonic test for evaluating the adhesion of sprayed coatings to a substrate, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 247–252.
[169] Taylor, M.L., Murphy, J.G. and King, H.W. (1987). Brittle/ductile erosion of plasma sprayed ceramic and metallic coatings, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 143–149.
[170] Taylor, D.J., Fleig, P.F. and Hietala, S.L. (1998). Technique for characterization of thin film porosity, *Thin Solid Films*, **332**, 257–261.
[171] Timoshenko, S. (1976). *Strength of Materials*, Robert E. Kreiger Publishing Company, New York, NY, USA.
[172] Tiwari, R., Sampath, S., Herman, H. and Anekawa,Y. (1993). Cavitation-erosion of plasma sprayed nickel aluminides, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design and Application*, C.C. Berndt and T.F Bernecki (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 423–428.
[173] Tomaszek, R., Nitsch, K., Pawlowski, L., Znamirowski, Z., Kondrat, A. and Brylak, M.

(2006a). Impedance spectroscopy of suspension plasma sprayed titania coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 1930–1935.

[174] Tomaszek, R., Pawlowski, L., Gengembre, L., Laureyns, J., Znamirowski, Z. and Zdanowski, J. (2006b). Microstructural characterization of plasma sprayed TiO_2 functional coating with gradient of crystal grain size, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 45–56.

[175] Touloukian, Y.S. and Buyco, E.H. (1970). *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 4, *Specific Heat, Metallic Elements and Alloys*, IFI Plenum, New York, NY, USA.

[176] Toloukian, Y.S., Powell, R.W., Ho, C.Y. and Klemens, P.G. (1970). *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 1, *Thermal Conductivity: Metallic Elements and Alloys*, IFI Plenum, New York, NY, USA.

[177] Touloukian, Y.S., Kirby, R.K., Taylor, R.E. and Lee, T.Y.R. (1978). *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 13, *Thermal Expansion, Nonmetallic Solids*, IFI Plenum, New York, NY, USA.

[178] Troczynski, T. and Camire, J. (1994). Resistance to fracture of thermal sprayed cermic coatings, in *Thermal Spray: Industrial Applications*, C.C. Berndt and S. Sampath (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 66–67.

[179] Tucker, R.C., Jr (1982). Plasma and detonation gun deposition techniques and coating properties, in *Deposition Technologies for Films and Coatings*, R.F. Bunshah (Ed.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, USA, pp. 454–489.

[180] Turell, G. and Corset, J. (Eds) (1996). *Raman Microscopy. Development and Applications*, Academic Press, London, UK.

[181] Van Landuyt, P. (1995). Revêtements vitreux sur titane pour application aux prothèses articulaires, PhD Thesis, Catholic University of Louvain, Louvain, Belgium.

[182] Van Vlack, L.H. (1989). *Elements of Materials Science and Engineering*, Addison-Wesley, Reading, MA, USA.

[183] Varis, T., Rajamäki, E. and Korpiola, K. (2001). Mechanical properties of thermal spray coatings, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 993–997.

[184] Veilleux, G., Saint-Jacques, R.G. and Dallaire, S. (1987). Cross-sectional transmission electron microscopy characterization of the interface between plasma sprayed TiC and inconel, *Thin Solid Films*, **154**, 91–100.

[185] Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F. and Muilenberg, G.E. (1978). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, USA..

[186] Wang, H.G. and Herman, H. (1989). Structure and properties of plasma sprayed spinel, *Ceram. Bull.*, **68**, 97–102.

[187] Weglowski, S. and Pawlowski, L. (1981). A study of residual stresses in plasma sprayed alumina coating, in Proceedings of the 5th *International Symposium on Plasma Chemistry*. Conference, B. Waldie, (Ed.), Edinburgh, UK, pp. 1–14 August, pp. 592–601.

[188] Wenzelburger, M., Lopez, D. and Gadow, R. (2005). Methods and application of residual stress analysis on thermally sprayed coatings and layer composites, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 1995–2001.

[189] Whittemore, O.J. (1981). Mercury porosimetry of ceramics, *Powder Technol.*, **29**, 167–175.

[190] Wiesmann, H.J. and Zeller, H.R. (1986). A fractal model of dielectric breakdown and prebreakdown in solid dielectrics, *J. App. Phys.*, **60**, 1770–1773.

[191] Wilms, V. and Herman, H. (1976). Plasma spraying of Al_2O_3 and Al_2O_3–Y_2O_3, *Thin Solid Films*, **39**, 251–262.

[192] Wu, B.C., Chang, E., Chang, S.F. and Tu, D. (1989). Degradation mechanism of ZrO_2–8 wt% Y_2O_3/Ni–22Cr–10Al–1Y thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 212–218.

[193] Yoshimura, M. and Bowen, H.K. (1981). Electrical breakdown strength of alumina at high temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 404–410.

[194] Yuansheng, J., Huadong, W., Nicoll, A.R. and Barbezat, G. (1992). The tribological behaviour of various plasma sprayed coatings against cast iron, *Surf. Coat. Technol.*,

52, 169–178.

[195] Zambelli, G. and Vincent, L. (1998). *Matériaux et Contact*, Presse Polytechnique et Universitaire Romande, Lausanne, Switzerland.

[196] Znamirowski, Z., Czarczynski, W., Pawlowski, L. and Le Maguer, A. (2003a). Field emission from laser engraved surface, *Vacuum*, 70, 397–402.

[197] Znamirowski, Z., Czarczynski, W., Le Maguer, A. and Pawlowski, L. (2003b). Plasma sprayed and laser engraved field electron emitters, *Surf. Coat. Technol.*, **165**, 211–215.

[198] Znamirowski, Z., Pawlowski, L., Cichy, T. and Czarczynski, W. (2004). Low microscopic field electron emission from surface of plasma sprayed and laser-engraved TiO_2, $Al_2O_3 + 13\ TiO_2$ and $Al_2O_3 + 40\ TiO_2$ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **187**, 37–46.

第8章　涂层性能

涂层的性能取决于初始的喷涂材料和喷涂工艺。喷涂工艺包括喷涂方法和所采用的工艺参数。工艺参数一般是粉末（或丝材）的生产商们根据常见的喷枪所设定的，所以有时也需对这些参数进行进一步的优化。本章将会简要地介绍优化参数的一种方法，即统计试验设计，简称DOE。采用DOE能获得涂层的某种性能与可能影响涂层性能的诸多工艺参数之间的直接关系。这些统计分析方法还能够找出对性能影响最为重要的参数（称为影响因子）。对每一种性能来说，这些影响参数又是不同的。这也就是为什么在讨论涂层性能时，没有涉及参数问题的原因㊀。本章讨论以下几种材料所制备的涂层的性能：

- 陶瓷（有时分为碳化物和氧化物）；
- 金属和合金；
- 聚合物；
- 复合材料㊁。

显然，对于不同的涂层材料和喷涂工艺，不可能收集到全部发表的有关涂层性能的文献，本章所选的资料都是有代表性的。这样对研究涂层的力学性能和热物理性能来说是很必要的，因为涂层的这些性能已被多次测试，所以文献中有大量的数据。而关于涂层的电性能和磁性能的测试较难，选择这方面的数据相对而言不是那么严格。

8.1　试验设计

用于优化喷涂工艺参数的统计方法有下面几种。

采用全因子试验法，对涂层性能具有显著影响的喷涂工艺参数（影响因子）建立多项式方程的模型，是目前最为常用的方法。例如以下的几个实例：

- Troczynski 和 Plamondon（1992）在等离子喷涂 WC + 12% Co 涂层时，建立了表面粗糙度、冲蚀性能、硬度、密度以及 W_2C 分解相的含量的模型。
- Varacalle 等人（1995）建立了等离子喷涂氧化铝涂层的孔隙率，硬度和表面粗糙度的模型。
- Riley 和 Sturgeon（2005）创建了 HVOF 喷涂氧化铝涂层的沉积率、沉积效率、表面粗糙度、结合强度、显微硬度和 α-Al_2O_3成分含量的模型。
- Dyshlovenko 等人（2006）预测了大气等离子喷涂 HA 涂层中结晶相羟基磷灰石的含量、其分解相及非晶磷酸钙盐相。

神经网络方法是基于生物神经细胞的机理。输出层（涂层性能）通过被称为“隐含层”

㊀ 感兴趣的读者能在本书的第一版中查找有关的数据。

㊁ WC-Co 或者 Cr_3C_2-NiCr 实际上是复合材料，但他们经常被划归为碳化物，这是因为碳化物总是与金属/合金的粘结相复合后被用来喷涂。

阵列中的神经元与输入层（工艺参数）相关联（Guessasma 等人，2002）。他们采用神经网络的方法来预测等离子喷涂在不同基体上制备的 Al_2O_3 + 13% TiO_2 涂层的硬度、弹性模量和泊松比、结合强度及残余应力水平。

因子实验设计的第一个步骤是选择变量，即工艺参数。在最简单的例子中，参数被置于低水平（-1）和高水平（+1）上，它们之间即是实验的区间。四个变量的组合对应着 2^4(=16）个实验，如表 8-1 所示。为了测定有可能发生的非线性效应，同时检验喷涂工艺的可重复性，推荐还在中间点进行一些试验，即参数值等于零的试验[⊖]（如表 8-1 中编号为 17 和 18 的试验)。在对参数进行选择时，需要对工艺有一定的了解，因为有大约 50 个可选的工艺变量（Guessasma 等，2002)。大气等离子喷涂工艺中，典型的喷涂变量如下：

- 工作气体的成分，例如，氢气在氩氢混合气中的百分含量；
- 喷涂距离；
- 送粉速率；
- 输入功率；
- 载气流速。

表 8-1　包括四个变量的全因子设计对应实验

试验号	变量1	变量2	变量3	变量4
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0

对高速火焰喷涂来说，有必要加入（燃气/氧气）这个变量（Rajamäki 等人，2002)。不同实验中所得到的涂层性能（响应）可以由以下形式的多项式（回归方程）来表达：

$$Y_u = b_0 + \sum b_j X_{uj} + \sum b_{ij} X_{ui} X_{uj} + \sum b_{ijk} X_{ui} X_{uj} X_{uk} + \cdots \tag{8.1}$$

其中，i、j 和 k 为从 1 开始的变量，系数 b_0 是所有试验响应值的平均值，系数 b_i 代表变

⊖ 如果变量是喷涂距离，高水平是 12cm，低水平是 8cm，那么中心点是 10cm。

量 X_i 的作用，b_{ij}，b_{ijk}及 b_{1234}分别代表着变量 X_iX_j，$X_iX_jX_k$和 $X_1X_2X_3X_4$交互作用的回归常量。方程中的系数可以很容易在许多教材内的公式中找到，如 Perrin 和 Scharff（1999）的。在试验区间内，包含所有系数的方程式则对应着在整个实验范围内的模型。但是，并不是所有的计算出的系数都是有用的，应该进行显著性检验，Dyshlovenko 等人（2006）采用了由 Lyonnet（1999）提出的检验方法，是建立在假设最大的交互作用系数不显著（b_{1234}是 4 个变量的实验），而计算如下的比率：

$$\frac{b_1}{b_{1234}},\ \frac{b_2}{b_{1234}},\ \cdots,\ \frac{b_{123}}{b_{1234}},\ \frac{b_{234}}{b_{1234}} \tag{8.2}$$

这些比率随后与 t-检验中自由度等于 1，置信水平 95%（$t_{1,95\%}$）的值进行比较，式（8.2）算出的所有比率如果比 $t_{1,95\%}$的值小，则认为此系数是不显著的。表 8-2 收集了一些针对不同喷涂工艺的回归方程。当知道了变量标准化后的值（$-1 \leqslant X_i \leqslant +1$），这样可以得到变量在高和低范围内对应函数的值。在中心点 $X_i=0$ 的附加实验的响应函数应该等于 b_0。回归方程公式可以用等值线的形式表示，也就是众所周知的响应面（Troczynski 和 Plamondon，1992）。图 8-1 显示了非晶相含量的响应函数的等值线。

表 8-2 试验区间内不同涂层性能的有效统计模型

响应函数 Y	涂层材料	喷涂方法	变量数	变　量	回归函数	参考文献
孔隙率（%）	Al	APS	3	X_1：He 在 Ar + He 中的体积分数 X_2：H_2在 Ar + H_2中的体积分数 X_3：电流 X_4：功率 X_5：喷涂距离 X_6：载气流量	$Y=7.7+0.9X_1-0.7X_3-1.85X_5$	Varacalle，等，1995
非晶相含量（质量分数,%）	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	APS	4		$Y=26.0+3.75X_2+12.75X_4-6.75X_5-3.5X_2X_4-3.5X_4X_6-2.75X_2X_4X_6$	Dyshlovenko 等（2006）
结合强度/MPa	Al_2O_3	HVOF	3		$Y=26.1-9.35X_5$	Riley 和 Sturgeon，（2005）

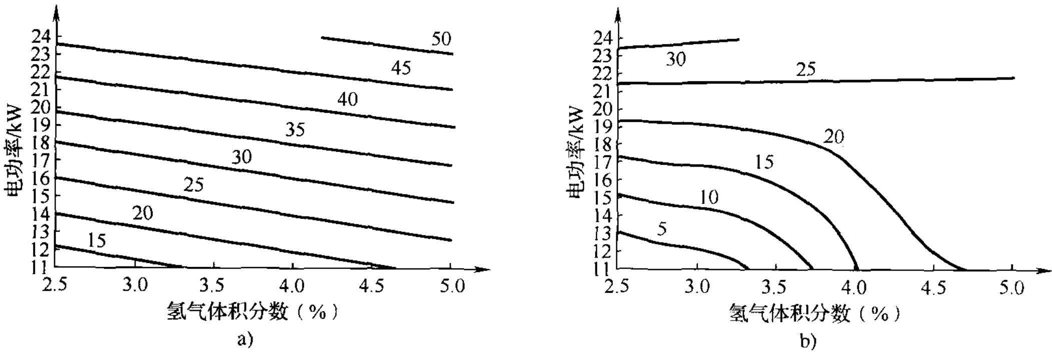


图 8-1 等离子喷涂羟基磷灰石涂层中非晶相等值线随着氢气比例和电功率的变化
a）载气流量 3L/min b）载气流量 3.5L/min

图 8-1 的等值线给出了等离子喷涂 HA 涂层获得不同含量非晶相的实验条件。例如，为使涂层获得 25% 的非晶相，喷涂过程中采用载气流量为 3.5slpm，电源功率保持恒定 $P \approx 21.5$kW，氢气的含量应该占 Ar + H_2工作气的 2.5% ~5%。更多有关响应函数方法的信息可从 Box 和 Draper（1987）的书中了解到。

8.2 力学性能

8.2.1 硬度和显微硬度

硬度和显微硬度是表征涂层的耐磨性和强度最接近的性能参数（Tucker，1982）。硬度试验容易实现并可用来评价涂层的质量。这是因为工艺缺陷常导致涂层中含有很高的空隙（裂纹）和一定数量的未熔颗粒，使涂层的硬度降低。

1. 碳化物

碳化物和氧化物是喷涂层中硬度最高的。最常喷涂的是碳化钨，它通常是与钴或镍一起形成的复合材料，碳化钨涂层的维氏硬度 HV3，通常在1000以上（图8-2）

含 Co（9%，12%，17%，20%）、⊖ 12% Ni 及25% NiCr 的 WC 是最常用的喷涂材料，也有些喷涂时采用 TiC + Ni 材料的。这些涂层多采用 D-Gun™ 及 HVOF 制备，大气等离子弧喷涂（APS）使用得不多。与 D-Gun™ 及 HVOF 方法相比，等离子喷涂制备的涂层硬度相对偏低（图8-2）。真空等离子喷涂（VPS）则使用更少，但有一个喷涂 ZrC 涂层的例子。D-Gun™ 及 HVOF 方法中，由于它们的焰流气氛含碳，并且焰流速度很高，所以适于喷涂碳化物。含碳的气氛可减少碳化物的分解和氧化，而高速的焰流利于减少粒子与火焰的相互作用，从而使碳化物颗粒仍以固态形式保留在熔化的金属或合金基体中。金属或合金的熔点（通常 <1800K）低于 HVOF 方法或 D-Gun™焰流的温度。当粉末颗粒的基体相熔化而碳化物颗粒仍保持固态时，涂层会具有较高的结合强度和硬度。粉末形态和成分对涂层的硬度的影响似乎比喷涂工艺参数的影响要大（Vinayo 等，1985）。WC-Co 涂层的硬度主要取决于如下两个方面（Jarosinski 等，1993）：

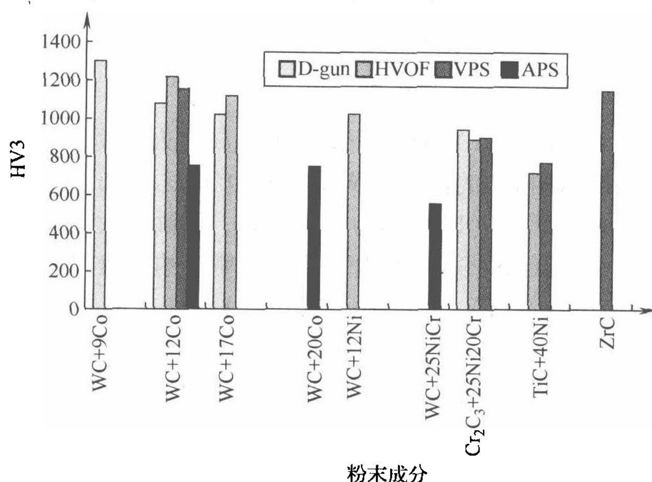


图8-2 采用不同方法制备碳化物涂层的显微硬度值（也可见表8-3）

- WC 相数量、尺寸及分布状态；
- Co 粘结相的数量。

通常，当涂层中 WC 含量高时硬度较高，但强度会低于含 WC 少的涂层。同样，当晶粒细小的 WC 均匀分布于基体中时其耐磨性增加。用大气等离子喷涂 WC 时，由于射流的高温，会使涂层的硬度低于 D-Gun™或 HVOF 喷涂涂层。这是由于 WC 在高温氧化焰流中分解为硬度略低的 W_2C（见第6章6.3.1节）。WC-Co 粉末可采用熔炼破碎、烧结破碎、团聚及包覆的工艺制备。Jarosinski 等（1993）的对比研究结果表明，HVOF 含 17% Co，粒度为

⊖ 未作特殊说明者均指质量分数。

5 ~ 7μm 的碳化物颗粒 WC 涂层的显微硬度值最高（图 8-3）。

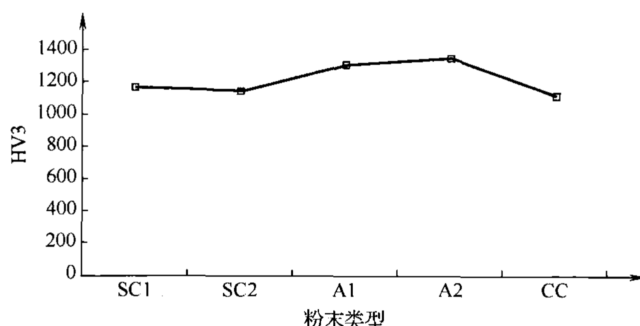


图 8-3 不同条件下 WC-Co 粉末高速火焰喷涂涂层的显微硬度值

不同成分，不同制备方法和不同尺寸的 WC-Co 粉末 HVOF 制备涂层的显微硬度值：SC1-85W，4C，10Co，烧结粉碎，$d_{50\%}$ = 12.5μm；SC2-78W，5C，12Co，烧结粉碎，$d_{50\%}$ = 14.5μm；A1-78W，5C，17Co，团聚，$d_{50\%}$ = 4.5μm；A2-78W，5C，17Co，团聚，$d_{50\%}$ = 8.7μm；CC-85W，4C，10Co，铸造粉碎，$d_{50\%}$ = 9.4μm

Kreye 等（1986）证实了采用高速火焰喷涂团聚 WC-12Co 粉末的涂层硬度值高于熔炼粉碎和包覆粉末的涂层。WC 粉末也可以与 Ni 或 CrCo 包覆（见表 8-2）后进行喷涂。根据 Barbezat 等人（1993）的研究结果，用高速火焰喷涂方法制备的 WC-14% CrCo 涂层硬度值为（HV3）1020。还可以用这种方法喷涂纳米级⊖WC-8Co 和 WC-12Co 粉末，所制备涂层的硬度范围（HV1）为 1180 ~ 1550，这些硬度值与同等条件下普通粉末喷涂所制备涂层的硬度相当（Voyer 和 Marple，2000）。

另外一种常用于喷涂的碳化物是 Cr_3C_2，这是因为 Cr_3C_2 高温下的性能比 WC 要好（见第 1 章图 1-24）。Cr_3C_2 常与 25% NiCr（80/20）粉末复合，见表 8-3。Cr_3C_2 涂层的硬度明显要低于 WC 涂层，不论采用哪一种喷涂工艺。Cr_3C_2 在喷涂过程中易脱碳，使得涂层中含有 Cr_7C_3（Barbezat 等人，1993）。Kreye（1991）观察到，高速火焰喷涂 WC-17Co，WC-17Ni，Cr_3C_2-25NiCr 以及 WC + $(WCr)_2C$ 的涂层经喷后退火处理（高于 1000K，1h）后，导致基体产生过饱和效应。这种效应使碳溶于粘结相中，涂层硬度可提高 100 ~ 200HV3。粘结相晶格常数的提高也证实了碳的溶解，但退火处理引起的二次相沉淀析出，使得粘结相的晶格常数回复到原来的值，并使得涂层硬度增加。

高速焰喷喷涂 TiC 与 Ni，NiCo，Ni-Co-Mo 合金的复合涂层的硬度在 $700 < HV3 < 800$ 的范围内（图 8-2 和表 8-3）。采用大气等离子喷涂制备的 Fe-TiC 复合涂层，所用粉末是用喷雾干燥的方法制备的，浆料前驱体成分包括（Cliche 和 Dallaire，1991 后）：

- 53.4% FeTi；
- 35.5% Fe；
- 11.1% 石墨。

所制备涂层的硬度为 1300 ~ 1700HV0.5。Lugscheider 等人（1991）通过混合、喷雾干燥和喷雾干燥后烧结的方法制备了 TiC +（40 ~ 70）Ni20Cr 混合粉。采用大气等离子喷涂喷雾干燥和烧结的粉末，其涂层的硬度值约为 600HV3，而采用高速焰喷喷涂喷雾干燥粉末，所制备的涂层硬度值约为 800HV3。

⊖ 晶粒尺寸小于 100nm。

采用真空等离子喷涂在石墨基体上制备的 ZrC 涂层硬度为 $867 < HV3 < 1144$（见图 8-2 和表 8-3）。经 1998K 热处理后，涂层硬度最高值可达到 1589HV3。

表 8-3 一些采用不同方法喷涂的碳化物涂层及其粉末的性质

序号	参考文献	粉末性质		涂层性质		
		颗粒尺寸/μm	化学成分（质量分数,%）	结晶相	密度/(kg/m^3)	孔隙率（%）
爆炸喷涂						
1	Tucker, 1982	—	WC+9Co	—	14200	0.5
2	Barbezat 等人, 1993	-45+11	WC+12Co	WC, W_2C	—	1.5
3	Barbezat 等人, 1993	-63	WC+17Co	WC, $(W, Co)_6C$	—	1.5
4	Barbezat 等人, 1993	—	Cr_3C_2+25Ni20Cr	Cr_3C_2, Cr_7C_3	—	2.7
高速火焰喷涂						
5	Barbezat 等人, 1993	-45+11	WC+12Co	WC, W_2C	—	0.3
6	Jarosinski 等人, 1993	$d_{50\%}=8.7$	WC+17Co	脱碳 1.5	—	—
7	Barbezat 等人, 1993	—	WC+12Ni	WC, W_2C, $(W, Co)_6C$	—	0.7
8	Barbezat 等人, 1993	-45+11	Cr_3C_2+25Ni20Cr	Cr_3C_2, Cr_7C_3	—	0.8
9	Gärtner 等人, 2000	—	TiC+40Ni	脱碳 33.9%，氧化	—	—
大气等离子弧喷涂						
10	Wolf 和 Longo, 1980	—	WC+12Co	—	12500	—
11	Tronche, 1986	-45+10	WC+20Co	WC, W_2C, $W_2(C, O)$	12770	8
12	Wolf 和 Longo, 1980	—	Cr_3C_2+25Ni20Cr	—	6200	—
真空等离子弧喷涂						
13	Wolf 和 Longo, 1980	—	WC+12Co	—	12500	—
14	Tronche, 1986	-40+10	WC+20Co	WC, $(W, Co)_6C$	10460	2
15	Wolf 和 Longo, 1980	—	25Ni20Cr, 余下 Cr_3C_2	—	6600	—
16	Varacalle 等, 1994	-45+10	2 HfC, 余下 ZrC	—	—	1.0~2.4

2. 氧化物

Cr_2O_3涂层是氧化物涂层中硬度最高的（图 8-4）。图 8-4 中显示的硬度值是典型的硬度值，也可能在一些文献中会找到更高的硬度值。只举两个例子，Niemi 等人（1991）测试了等离子弧喷涂 Cr_2O_3 涂层横截面的显微硬度，硬度值高达 1890HV2。同样，Gansert 等人（1990）报道，采用高能量等离子喷枪（工作时功率高达 200kW）制备的 Cr_2O_3涂层的显微硬度值为 1990HV2。

氧化物涂层主要采用等离子喷涂方法制备，因为氧化物的熔点高，需要用高温的等离子焰流，高熔点也减少了使用燃烧火焰和爆炸喷涂技术的可能性。此外，大气等离子喷涂过程中的氧化性气体阻碍了材料的脱氧。另外，高速焰喷技术可获得致密的扁平组织和小孔隙率，使涂层的硬度更高。这就是还有用这些技术喷涂氧化物的原因。也有采用D-Gun™ 的方法喷涂氧化铝，涂层的硬度要显著高于 Tucker（1982）采用大气等离子喷涂获得涂层的硬度。Niemi 等（1991）也

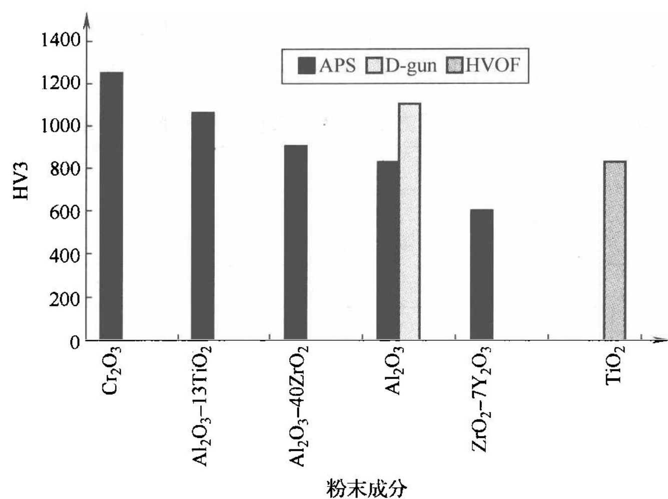


图 8-4 氧化物喷涂层的维氏显微硬度（也可见表 8-4）

曾采用 D-Gun™ 喷涂 Cr_2O_3 细粉，涂层横截面的显微硬度值为 1420～2100HV2。同样的，Kreye（1991）使用高速火焰喷枪喷涂 Al_2O_3，涂层的显微硬度值为 945HV3，喷涂 Al_2O_3 +13% TiO_2 涂层的硬度为 940HV3。另一个关于喷涂 TiO_2 涂层硬度的例子如图 8-4 所示。

表 8-4 一些采用不同方法喷涂的氧化物涂层及其粉末的性质

序号	参考文献	粉末性质		涂层性质		
		颗粒尺寸/μm	化学成分（质量分数，%）	结晶相	密度/(kg/m³)	孔隙率（%）
大气等离子喷涂						
1	Pawlowski 等人，1993	$d_{50\%}$ =7.4	Cr_2O_3	绿铬矿	—	2
2	Barbezat 等人，1993	-30 +5	Al_2O_3，13TiO_2	—	—	—
3	Barbezat 等人，1993	-30 +5	Al_2O_3，13ZrO_2	—	—	—
4	Tucker，1982	—	Al_2O_3	—	3380	3
5	Pawlowski 等人，1985	-106 +10	ZrO_2，7Y_2O_3	t′，单斜相	5550	9.5
爆炸喷涂						
6	Tucker，1982	—	Al_2O_3	—	3400	2
高速火焰喷涂						
7	Lima 和 Marple，2003	-22 +5	TiO_2	主要是金红石	—	—

显微硬度测试时，载荷的选择对硬度值有影响。低载荷显微硬度显示了单个熔化的扁平化粒子，并且会受到小孔隙的影响。然而，高载荷测试表现的是整个涂层情况，硬度值取决于粒子层间结合强度和孔隙率。Lima 和 Marple（2003）估计有一个临界载荷，它区分了与载荷有关的硬度和与载荷无关的硬度。低于该载荷，测试所获得的是特定体积涂层的相关信息。体积约 500μm³ 和面积约 250μm² 的涂层对应的临界载荷 F =3N。扁平颗粒的硬度值总是高于整个涂层的硬度（见图 8-5），等离子制备 Cr_2O_3 涂层，低载荷的显微硬度值可达 1700HV3。高载荷显微硬度值还表征了涂层的孔隙率和扁平粒子层间的结合强度。采用细 Cr_2O_3 粉制备的涂层获得了特别高的显微硬度 HV20 =1000。该涂层的空隙率仅有 2%，晶粒组织也非常细小（Pawlowski 等人，1993）。

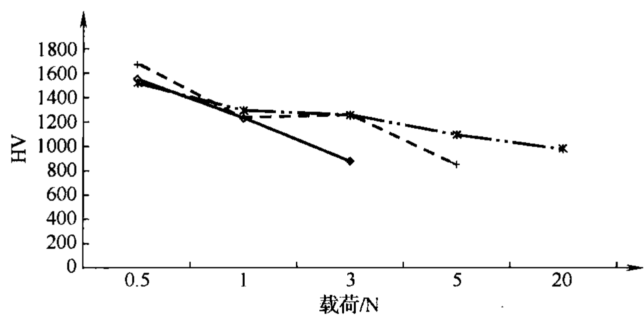


图 8-5 不同热喷涂氧化涂层的维氏显微硬度

*—Cr_2O_3涂层（见图8-6（A1））　+—Cr_2O_3涂层（见图8-6（A1））　◇—FC-Al_2O_3涂层-熔炼粉碎Al_2O_3粉末，颗粒大小在 -45 +22.5μm，大气等离子喷涂，喷枪电弧功率为43kW

喷雾干燥制备的粉末（图8-6中A1）含有大量的内部孔隙（见第1章，图1-8和图1-9），这很可能导致涂层疏松，硬度更低。

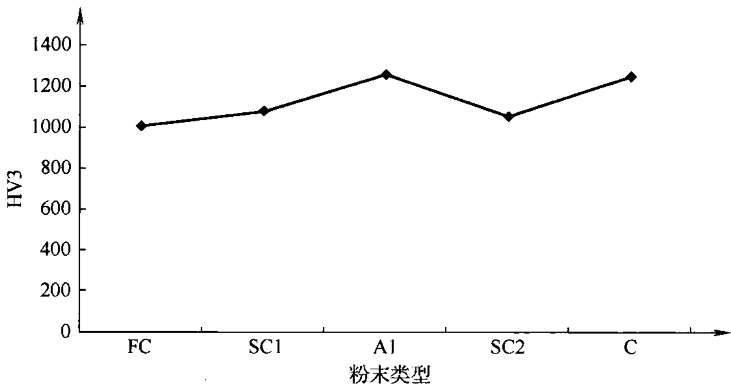


图 8-6 不同情况下大气等离子喷涂的 Cr_2O_3 涂层的显微硬度

使用不同电弧功率和不同化学成分（质量分数,%）、颗粒尺寸和粉末制备方法大气等离子喷涂得到 Cr_2O_3涂层的显微硬度（Pawlowski 等，1993）：FC-45.5kW，99.8 %Cr_2O_3，$d_{50\%}$ =30.4μm，熔炼粉碎；SC1-45.5kW，4SiO_2 +3TiO_2 +余量 Cr_2O_3，$d_{50\%}$ =32.9μm，烧结粉碎；A1-52.9kW，Cr_2O_3 +5SiO_2，$d_{50\%}$ =31.29μm，团聚造粒；SC2-44.1kW，Cr_2O_3 +5SiO_2 +3TiO_2，$d_{50\%}$ =73.7μm，烧结粉碎；C-49kW，纯 Cr_2O_3，$d_{50\%}$ =7.4μm，结晶粉

真空等离子喷涂方法不太适用于喷涂陶瓷涂层。第一，输入到枪的能量必须很高；第二，有时候把轻的陶瓷粉末送入等离子射流中比较困难。真空等离子喷涂层的一个主要优点是涂层的孔隙率低（粒子的高速撞击所致），这样可获得高的显微硬度（表8-5）。

表 8-5 大气等离子弧和真空等离子喷涂氧化物涂层的显微硬度，HV3（Takeuchi 等人，1991）①

序　　号	氧　化　物	大气等离子	真空等离子
1	Al_2O_3	720	1310
2	Al_2O_3 +40TiO_2	690	810
3	Cr_2O_3	930	1500
4	TiO_2	730	750

①所有粉末都是熔炼破碎的，对于大气等离子喷涂，粉末颗粒尺寸在 -30 +11μm 范围，对于真空等离子喷涂，颗粒尺寸在 -20 +10μm 范围。

TiO_2常以纯净状态使用，或与其他氧化物复合（Al_2O_3，Cr_2O_3）使用。复合氧化物的液相线温度比原组成的氧化物熔点要低，相对而言，TiO_2是一种不太难熔的材料（见第6章中6.3.1节），可用等离子和高速火焰喷涂（见图8-4）。Ibrahim等（2005）喷涂了用纳米结构的先驱体喷雾干燥制备的TiO_2粉末，所制备涂层的硬度值与熔化破碎粉末所制备的涂层硬度值进行了比较。它们的显微硬度值HV3如下：

- 875，等离子喷涂熔炼破碎的粉末；
- 830，高速火焰喷涂熔炼破碎的粉末；
- 800，高速火焰喷涂用纳米结构先驱体通过喷雾造粒获得的粉末；

当涂层中包含的TiO_2作为添加剂时，其孔隙率相对原组成的氧化物涂层要低，但硬度也低一些。例如，Barbezat等（1993）有如下的等离子喷涂层的数据：

- 纯Cr_2O_3涂层大约有2.7%的孔隙率，显微硬度为1400HV3；
- Cr_2O_3 +30% TiO_2涂层的孔隙率为0.8%，但显微硬度为1100HV3。

在Al_2O_3粉末中加入40% ZrO_2时，涂层的显微硬度值与纯Al_2O_3的接近（见图8-4），但由于相变增韧效应，涂层的韧性要高得多（Stevens，1986），这种韧化效应是由于ZrO_2的相变吸收了裂纹的能量。当ZrO_2涂层用于热障涂层时要故意形成一些孔隙，以用于高温下的热循环工况。图8-7给出了一些典型的氧化钇稳定氧化锆涂层显微硬度的变化情况。

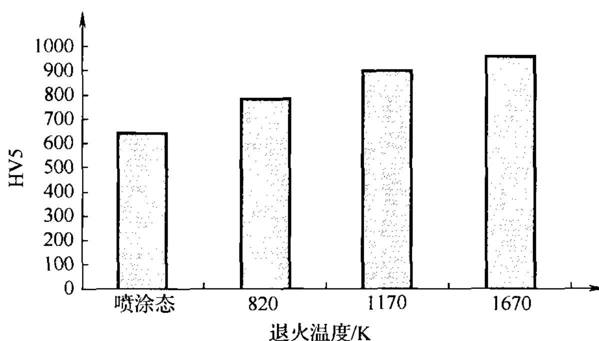


图8-7 氧化钇稳定氧化锆涂层的显微硬度

大气等离子弧喷涂7%氧化钇稳定氧化锆涂层在不同情况下的维氏显微硬度：‘喷涂态’及在820K，1170K和1670K退火100h涂层，喷涂态涂层结晶相为四方t-相，孔隙率9.6%

涂层的显微硬度随着退火温度的增加而增加。退火处理会降低涂层的孔隙率并促进扁平粒子的层间结合。

Kirner（1980）和Ctibor等（2000）测试了一些不常用的氧化物涂层的显微硬度HV1：

- 钛酸钡，$BaO \cdot TiO_2$，HV1 =420；
- 钛酸钙，$CaO \cdot TiO_2$，HV1 =965；
- 铝镁尖晶石，$Al_2O_3 \cdot MgO$，HV1 =600 -900；
- 锆石，$ZrO_2 \cdot SiO_2$，HV1 =450 -600；
- 莫来石，$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$，HV1 =470。

Lima等（2004a）测试了羟基磷灰石这种重要的生物医用氧化物涂层的显微硬度。采用等离子喷涂了常规及纳米结构的粉末，常规粉末制备涂层的显微硬度为230HV3，纳米结构的涂层为93HV3[㊀]。

3. 金属

金属涂层中硬度最高的是钼涂层，据文献报道，硬度值会随着喷涂工艺和喷涂气氛不同而有所变化。火焰喷涂Mo丝制备涂层的显微硬度值为1110HV1，载荷F=150N时，洛氏硬度为85.4HBW（Houck和Whisenant，1987）。Overs等（1980）通过在喷涂过程中改变氧气

㊀ 此处数值为原版所列，可能有误。

压力来改变涂层的硬度，据报道的显微硬度值 HV2 在如下范围内：

- 800 ~ 1300，氧压 $p=0.12$MPa；
- 1500 ~ 1700，氧压 $p=0.28$MPa。

Mo 的氧化提高了涂层的硬度，但对涂层的结合强度不利（Tucker，1982）。其他有关 Mo 涂层硬度的结果如下：

- 520 ~ 600HV3，等离子弧喷涂层（Adam，1977）；
- 300 ~ 400HV1，电弧喷涂层（Milewski 和 Milewski，1980）。

电弧喷涂钛涂层的硬度与喷涂气氛有关。Müller（1973）的研究中，采用可控气氛电弧喷涂装置，对比了在氩气（300HV1）及氮气气氛下钛涂层的显微硬度值（1300HV1）。在氮气气氛下得到的喷涂层是由氮化物（如 TiN）以及不同形态的钛组成（如 α-Ti 和 β-Ti）。而在氩气气氛下喷涂的涂层中只出现 α-Ti 和 β-Ti 相。Steffens 等（1980）采用真空等离子弧喷涂制备的钛涂层硬度很低（151 ~ 185HV1）。低硬度表明涂层中氧含量很低，据作者估计，这种情况下涂层中的氧的质量分数为 0.1% ~ 0.2%。

镍可用于大气或真空等离子喷涂。报道的涂层硬度值范围为 120（Kretschmar，1980）~ 200 HV3（Tucker，1982）。Kretschmar 发现真空等离子喷涂层的硬度与大气等离子喷涂层的类似。

Bardal 等人（1973）采用布氏硬度方法测试了 Al 和 Zn 涂层的硬度。电弧喷涂 Al 涂层的硬度为 20 ~ 27HBW，火焰喷涂 Zn 涂层的为 20HBW。

4. 合金

硬的合金一般用于盖面涂层，而硬度稍低和韧性高的涂层常用做结合涂层。

盖面涂层常采用自熔合金粉末或丝材进行喷涂。合金中含有 B 和 Si，具有降低熔点和脱氧的“双重角色”（见第 1 章中图 1-3）。一般是采用火焰喷涂后进行重熔处理。Kretschmar（1980）测试了 NiCrBSiC 合金的硬度，无孔隙涂层（孔隙率 < 1%）的硬度值为 780HV3。由于涂层与基体为“冶金结合”，很多研究中都采用洛氏硬度法来测试涂层硬度。例如，Weirich 和 Wilwerding（1983）采用火焰喷涂德国标准 DIN 32529 中描述的一种自熔合金。涂层采用喷后重熔处理，其硬度范围为 40 ~ 65HRC。Milewski 和 Sartowski（1986）采用等离子和火焰喷涂了一种成分（质量分数）为：Ni + 13.7% Cr + 5.4% Fe + 4.2% Si + 3.1% B 的合金。火焰喷涂层的硬度为 645HV1，等离子喷涂层的硬度略低一些，为 600HV1。

电弧喷涂钢丝也常被用做表面涂层。Steffens 等人（1986）采用电弧喷涂了成分（质量分数）为：Fe + 2.2% Cr + 1.8% Mn + 1% C + 0.2% Ti 的钢丝，涂层的硬度大约 400HV3，当在雾化气体中加入 25vol% 甲烷时，硬度上升至 450HV3。Milewski 和 Sartowski（1986）采用同样的工艺喷涂了成分（质量分数）为：Fe + 12% Cr + 9% Ni + 2% Mn 的不锈钢，涂层的硬度值大约为 HV1 = 420。Khatri 等（1994）分别在大气、真空和氮气下采用等离子喷涂了成分（质量分数）为：Fe + 16% Cr + 19% Mn 的高氮轴承钢。大气等离子喷涂层的硬度随着工作气中氮含量的增加而提高，平均硬度值为 418HV3。真空和氮气氛等离子喷涂层的硬度较低，其硬度值范围为 224 ~ 314HV3。

合金成分（质量分数）为：Co + 25% Cr + 10% Ni + 8% W + 0.5% C 的等离子喷涂表面涂层的硬度值变化范围从 330HV3（Wolf 和 Longo，1980）~ 350HV3（Tucker，1982）。Wolf 和 Longo 采用同样的粉末在真空下进行等离子喷涂，涂层的硬度略高些，约 430HV3。涂层硬度的提高与密度由 7600 增至 7800kg/m^{3}有关。

因为要吸收应力结合涂层必须带有一定的塑性，而不应该是硬的涂层。在实际应用中，显微硬度可用来评价喷涂工艺的质量。一些结合涂层的横截面如图 8-8 所示，所用粉末的特征和结合涂层的性能列于表 8-6。

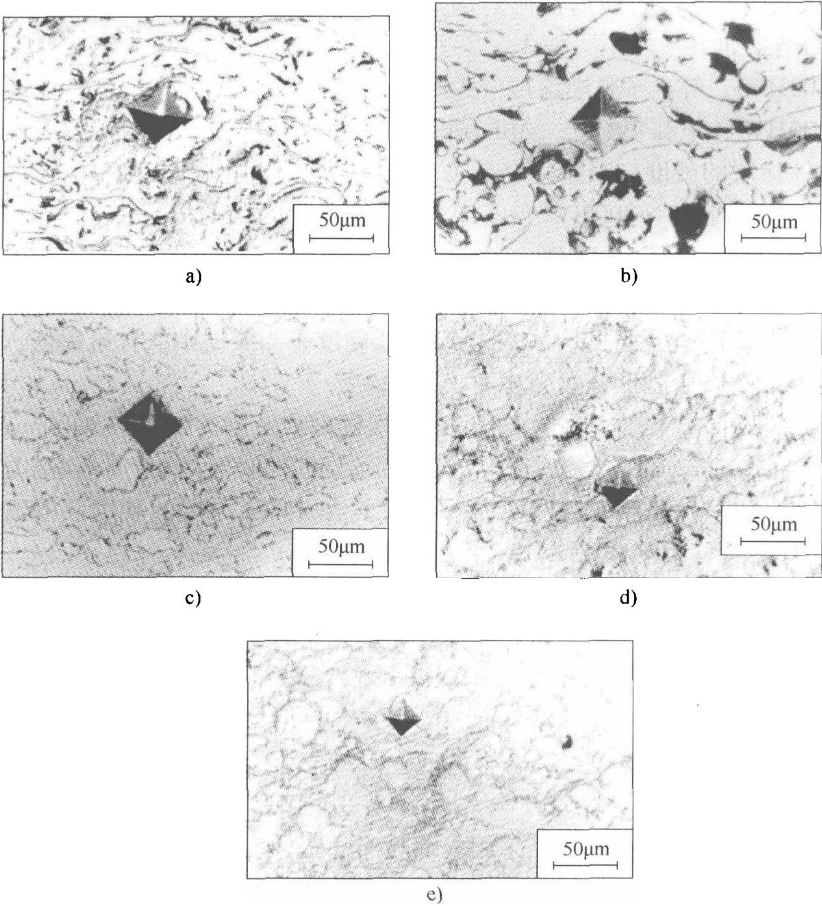


图 8-8 大气等离子与真空等离子喷涂典型粘结涂层横截面的维氏硬度压痕

a) NiAl by APS, 179 ±19HV3 b) NiCrAl by APS, 232 ±27HV3 c) NiAl by VPS, 258 ±10HV3
d) NiCr by VPS, 370 ±44HV3 e) NiCoCrAlY by VPS, 543 ±23HV3 (也可见表 8-6)

表 8-6 使用粉末的特征及图 8-8 中结合涂层的一些性能 (Pawlowski, 1985)

序号	在图 8-8 中的号	粉末性质		涂层性质	
		颗粒尺寸/μm	化学成分（质量分数,%）	结晶相	密度/(kg/m³)
大气等离子喷涂					
1	a)	-90 +45	Ni +5Al	Ni	7200
2	b)	-100 +30	Ni +19Cr +6Al	Ni	6900
真空等离子喷涂					
3	c)	-20 +5	Ni +5Al	Ni	7800
4	d)	-20 +5	Ni +19Cr +0.4Fe	Ni	7700
5	e)	-36	Ni +36Co +21Cr +8Al +0.9Si +0.2Fe	Ni, Co, Cr	7200

Lin 和 Berndt（1995）以及 Valente（1997）系统地测试了常用于热障涂层中的 NiCoCrAlY 结合涂层。涂层的硬度在前一个文献中为 196HV3，在后者中为 122HV3。作者们进行了大量的维氏硬度测试并对所获硬度值的分布进行了分析。结果表明，硬度分布并不是对称分布于平均值两边，发现实验获得的维氏硬度数值用威布尔统计分布是最为匹配的。Chen 等（1993a）在真空下喷涂 NiAl 和 NiAl + 0.044% B（质量分数）合金，作为一种自支撑的结构，其硬度值分别为 304HV5 和 340HV5。Valente（1997）在惰性气氛下喷涂了“生物惰性”Ti6Al4V 合金，在载荷为 $F = 1\text{N}$、3N 和 5N 时的维氏硬度值约为 100。最后，Iordanova 等（1995）采用火焰喷涂了成分（质量分数）为：Cu + 9.8% Al + 3.8% Ni 的铜合金，涂层的平均硬度值为 165HV0.5。

8.2.2 抗拉结合强度

用 ASTM633-01 标准或类似标准进行的拉伸试验结果可描述涂层与基体的结合情况。应力作用下引起的断裂可发生在涂层内部（内聚断裂）或在涂层与基体界面处（结合失效），见表 7-6。抗拉强度取决于与喷涂工艺相关的下述参数：

- 用于喷涂的材料及其热物理性能，它们决定了接触温度，T_c，见第 6 章式（6.12）所示，比如熔解热、比热容、热导率和热扩散系数。粉末的尺寸和粉末内外的形貌都会影响扁平粒子与基体的接触面积。
- 喷涂参数，特别是那些决定了粒子撞击到基体时的速度和温度，以及扁平粒子形态的参数。这些参数包括：输入给工作气体的功率；工作气流量；粉末进入射流或焰流的注入方式。
- 基体性能，如热物理性能（热扩率散和热导率）。此外，基体的表面形态，即喷涂时的粗糙度和温度，对涂层的结合强度有影响。

当拉伸测试中的断裂具有内聚断裂特征时，说明涂层与基体的结合强度大于涂层内部的内聚强度。后者主要决定于喷涂用材料和喷涂工艺。因此，在挑选数据时只选择了那些指明了上述参数的文献，此处只讨论了喷涂到以下几种基体材料上的涂层的抗拉结合强度：

- 钢；
- 铝；
- 镍合金；
- 钛及其合金。

应该强调的是越来越多的涂层被喷涂于非金属基体上。

1. 碳化物

一些碳化涂层的抗拉结合强度如表 8-7 所示。在大多情况下，涂层的结合强度都大于 50MPa。该值接近于胶的内聚破裂强度（测试极限），后者的范围在 70 ~ 100MPa 之间（见第 7 章，表 7-6）。

这么强的结合，其原因是由于碳化物粉末的基体相为低熔点的金属（Co，Ni），或者合金（NiCr，CoCr），或者基体相是液态的。比如，Ni 的熔点 $T_m = 1726\text{K}$，Co 的熔点 $T_m = 1766\text{K}$，这样使得喷涂粒子基体相是熔化状态的，在撞击到基材上后，扁平粒子可以以更小表面积接触到更大面积的基体。此外，喷涂后进行 770 ~ 970K 退火处理，将使碳化物涂层

的结合强度大幅度降低，如 WC-Co 涂层（Lim 等，1996）。

喷涂碳化物最常用的是具有低温和高速特征的火焰喷涂，如爆炸喷涂和高速火焰喷涂技术（表 8-7 中 1 ~5 和 8）。用带高温射流的等离子喷涂方法制备（表 8-7 中 6 和 7）的碳化物涂层与基体的结合强度较低。

表 8-7 在不同基体上采用不同方法喷涂碳化物涂层的结合强度

序号	参考文献	粉末性质			基体性质			临界拉伸应力/MPa
		化学成分（质量分数,%）	颗粒尺寸/μm	制备方法	材料	表面粗糙度/μm	粗化处理方法	
高速火焰喷涂								
1	Kreye 等，1986	WC，12Co	−45 +5.6	熔炼，烧结，团聚和包覆	碳钢	—	—	>100
2	Matsubara 和 Tomiguchi，1992	WC，30NiCr	—	—	碳钢	小于 20μm	Al_2O_3，喷砂粗化	100
3	Beczkowiak 等，1993	Cr_3C_2，25NiCr	$D_{50\%}=25$	团聚和烧结	可能是钢	—	—	72
4	Beczkowiak 等，1993	WC，10Co，4Cr	$D_{50\%}=36$	烧结和破碎	可能是钢	—	—	69
5	Beczkowiak 等，1993	WC，20CrC，7Ni	$D_{50\%}=20$	烧结和破碎	可能是钢	—	—	68
大气等离子弧喷涂								
6	Alonso 等，1991	SiC，25Al	—	混合	碳钢	—	—	48
7	Lima 等，1996	WC，17Co	—	Amdry 983	铸铁	—	Al_2O_3，喷砂粗化	55（胶强度）
爆炸喷涂								
8	Li，1980	$Cr_{23}C_6$，20NiCr	—	—	哈氏合金	—	—	79

2. 氧化物

氧化物涂层的抗拉结合强度如表 8-8 所示。氧化物涂层与金属的结合强度明显低于碳化物涂层的结合强度。氧化物涂层与金属的主要通过机械咬合的方式结合（见第 6 章图 6-11），提高基体的表面粗糙度可提高结合强度可证实这一点（表 8-8 中 1 ~4）。粗化后长时间放置基体会氧化，这会降低结合强度（表 8-8 中 11 和 12）。Funk 等（1988）通过仔细的研究，证明了喷涂前基体的初始温度非常重要。这些作者建议预热金属基体至某一温度可使金属“膨胀”至特定值，该值等于陶瓷涂层从室温到开始某种塑性变形时的膨胀量。在他们的研究中，在低碳钢基体上用等离子喷涂方法制备 Cr_2O_3涂层的结合强度如下：

- 37MPa，基体初始温度 $T_0=363K$；
- 61MPa，基体初始温度 $T_0=513K$。

高热导率的基体会降低接触温度，这将导致结合力降低（表 8-8 中 5 和 6）。Al_2O_3涂层与钢的结合强度要高于 $Al_2O_3+13\%\ TiO_2$（表 8-8 中 1 ~4 和 10）。可能是由于 Al_2O_3复合陶瓷的液相线温度要低于 Al_2O_3的熔点，从而使接触温度降低，见第 6 章式（6.12）。当在

“易熔”的金属上喷涂时，熔化的陶瓷粒子很容易地熔化基体，这很容易解释在铝和低碳钢基体上喷涂氧化铝-氧化钛涂层结合强度不同的原因（表8-8中9和10）。同样，不太难熔的陶瓷颗粒（如羟基磷灰石）撞击到基材时，可导致低的接触温度和相对低的结合强度（表8-8中8）。Heimann等（2001）喷涂这种材料得到高结合强度的涂层（见表8-8中7）是由于用统计方法对工艺进行了优化。

氧化物涂层结合强度的改善可通过应用粘结涂层（如NiCr或NiCrAl）来实现（Yang等人，1997），也可通过在合金与陶瓷间引入金属陶瓷涂层来进一步提高涂层的结合强度。

表8-8 在不同基体上采用不同方法喷涂氧化物涂层的结合强度

序号	参考文献	粉末性质	基体性质			临界拉伸应力/MPa
		颗粒尺寸/μm	材料	表面粗糙度/μm	粗化处理方法	
			Al_2O_3			
1	Iwamoto等人，1983	—	不锈钢	2.6	Al_2O_3，喷砂粗化	52
2	Iwamoto等人，1983	—	不锈钢	0.6	HCl腐蚀	32
3	Wielage和Dworzak，1990	—	碳钢	$Rz=18$	粗化（可能是金属球）	33
4	Wielage和Dworzak，199	—	碳钢	$Rz=92$	喷砂	58
			Cr_2O_3			
5	Roseberry和Boulger，1977	-74+10	碳钢	6.3-	Al_2O_3，喷砂粗化	31
6	Funk等人，1988	-60+15	CuZn黄铜	—	—	20
			羟基磷灰石			
7	Heimann等人，2001	Amdry 6021™	Ti6Al4V合金	4-	Al_2O_3，喷砂粗化	最大49
8	Lima等人，2004a	$d_{50\%}=34$	Ti6Al4V	—	—	18
			$Al_2O_3+13\%\ TiO_2$			
9	Roseberry和Boulger，1977	-53+15	Al	7.6	Al_2O_3，喷砂粗化	27
10	Yang等人，1997	—	低碳钢	—	Al_2O_3，喷砂粗化	16.8
			$ZrO_2+8\%\ Y_2O_3$			
11	Shanker等人，1982	-90+40	碳钢	—	喷砂后直接喷涂	34
12	Shanker等人，1982				喷砂后放置100h喷涂	18

3. 金属

表8-9列出了一些热喷涂金属涂层的结合强度。通常金属与金属基体的结合强度明显高于陶瓷与金属基体的涂层。采用火焰丝材喷涂Ni涂层的结合强度要高于采用粉末喷涂的涂层强度（表8-9中1和2）。在氩气气氛中电弧喷涂制备的Ti涂层与低碳钢基体的结合强度，优于在氮气气氛制备的涂层（表8-9中3和4）。这可能与氮气气氛下喷涂时生成硬且韧性低的氮化物有关。与高韧性的钛相比，硬的氮化物在撞击到基材时的变形小一些，因此，前

者颗粒与基体的接触面积较大，其结合强度较高。最后，电弧喷涂不锈钢涂层中，提高粒子的速度可明显改善它与铝基体的结合强度（表8-9中6和7）。这种效果可通过对枪的喷嘴进行改进来达到，改进后喷嘴形成如下两股气流：

- 主气流，用于雾化熔化的丝；
- 辅助气流，通过一个圆锥形气罩保护喷涂粒子。

表8-9 在不同基体上采用不同方法喷涂金属涂层的结合强度

序号	参考文献	粉末/丝材性质		基体性质			备注	临界拉伸应力/MPa
		化学成分	颗粒尺寸/μm/直径/mm	材料	表面粗糙度/μm	粗化处理方法		
火焰丝材喷涂								
1	Wielage 等人，1990	Ni	-/3.18	钢	—	铁砂粗化	—	51
粉末火焰喷涂								
2	Wielage 等人，1990	Ni	-75 +30	钢	—	铁砂粗化	—	40
电弧喷涂								
3	Müller	Ti	—	碳钢	—	—	活性 N_2 气氛	35
4	Müller	Ti	—	碳钢	—	—	惰性 Ar 气氛	15
5	Wielage 等人，1990	Ni	-/1.6	钢	—	铁砂粗化	—	56
6	Wang 等人，1996	不锈钢	—	铝	—	喷砂	传统喷嘴，v_p = 530m/s	28
7	Wang 等人，1996	不锈钢	—	铝	—	喷砂	改进喷嘴，v_p = 610m/s	40
大气等离子弧喷涂								
8	Roseberry 和 Boulger，1989	Mo	-70 +30	碳钢	6.4	Al_2O_3，喷砂粗化	基体温度 T_0 = 340K	40
9	Mc Pherson 和 Cheang，1989	99Ni	-75 +45	碳钢	—	喷砂	—	30
10	Wielage 等人，1990	Ni	-75 +30	钢	—	铁砂粗化	断在胶上	>78

4. 合金

表8-10为一些合金涂层的抗拉结合强度。对NiAl这种典型的粘结涂层进行多次测试发现，涂层与基体的结合强度主要取决于涂层的沉积方法。电弧及大气等离子喷涂层与钢基体的结合强度高于火焰喷涂层的结合强度（表8-10中1~4）。粉末的制备方法对于这种合金涂层的结合起主要的影响（表8-10中5和6）。真空等离子喷涂时，先采用转移弧对基体进行预处理，该工艺清洁了基材表面，清除了氧化膜（如果电弧是负极性），并且在喷涂前对基体进行了预热，通过涂层与基体间的冶金反应提高了结合强度（表8-10中7）。

表8-10 在不同基体上采用不同方法喷涂合金涂层的结合强度

序号	参考文献	粉末/丝材性质		基体性质			备注	临界拉伸应力/MPa
		化学成分	颗粒尺寸/μm/直径/mm	制备方法	材料	粗化处理方法		
火焰丝材喷涂								
1	Unger, 1987	Ni +20Al	—	包覆丝	碳钢	Al_2O_3，喷砂粗化	—	38
粉末火焰喷涂								
2	Unger, 1987	Ni +20Al	—	致密包覆	碳钢	Al_2O_3，喷砂粗化	—	21
电弧喷涂								
3	Unger, 1987	Ni =5Al	—	合金丝	碳钢	Al_2O_3，喷砂粗化	—	63
大气等离子喷涂								
4	Unger, 1987	Ni +5Al	—	疏松包覆	碳钢	Al_2O_3，喷砂粗化	—	51
5	Mc Pherson 和 Cheang, 1989		-88 +37	预合金化	碳钢	喷砂	—	最大45
6	Mc Pherson 和 Cheang, 1989		-90 +44	致密包覆	碳钢	喷砂	—	最大40
真空等离子喷涂								
7	Steffens 和 Beczkowiak, 1983	NiCoCrAlY	—	—	In100 合金	喷砂	转移弧原位预热	75

8.2.3 弹性模量、强度与断裂韧度

涂层的力学性能很大程度上取决于涂层的显微组织结构，特别是涂层内的孔隙和扁平粒子层间的结合。低的孔隙率与形成涂层的扁平粒子之间具有较大的接触面积，可使涂层的力学性能更接近于块体材料的性能。这些特点取决于以下的特征参量：

- 喷涂方法和工艺参数。喷涂方法决定了形成涂层的喷涂颗粒的动力学和焓值。
- 粉末的性能，尤其是它们的形貌，主要取决于粉末的制造方法和颗粒尺寸。
- 涂层的显微组织结构反映了涂层的各向异性特征。弹性模量和强度将取决于力的加载方向，例如，在三点和四点弯曲时涂层主要承受平面应力，因此在测试时明确方向是很重要的。所以在下面的章节中，在介绍力学性能的时候，将同时会介绍测试的方法和应力方向。

1. 碳化物

表8-11给出了碳化物涂层的力学性能，同时列出了典型块体（烧结）材料的性能以进行对比：

- WC +10% Co，E =575GPa 和 σ_f =6 ~8GPa（Kelly 和 McMillan，1986）；
- WC +12% Co，E =410GPa 和 σ_f =3.6GPa（Kim 等，1997）。

爆炸喷涂碳化物涂层的弹性模量值可达到相近成分的相应块材的30% ~80%（表8-11

中1~3)。具有最大值的涂层是喷涂的一种团聚粉末，这种粉末具有球形并且碳化物均匀分布于粉末粒子内部。这些碳化物涂层的抗拉强度为相应块材的5% ~22%。采用同一技术(烧结)制备但粘结相的含量不同(12%，17%和20% Co)的粉末进行喷涂，对涂层的弹性模量和抗拉强度进行对比，结果表明涂层的弹性模量和断裂强度随金属粘结相含量的升高而升高(表8-11中2、4和5)。这是因为涂层内部的扁平粒子层间结合得到改善，使整个涂层的韧性得以提高。爆炸喷涂和高速火焰喷涂的对比结果表明，它们制备涂层的弹性模量相当(表8-11中4、6和7)。结果的差异可能是由于不同的测试方法产生的(Rybicki等人，1995)。Richard等人(1996)发现喷涂后退火处理涂层的弹性模量比喷涂态涂层增加10% ~20%。

表8-11 采用不同方法喷涂的碳化物涂层的力学性能

序号	参考文献	粉末性质			涂层孔隙率(%)	力学性能				测量方法
		化学成分(质量分数,%)	颗粒尺寸/μm	制备方法		E/GPa	σ_f/MPa	K_c/MPam$^{0.5}$	ν	
爆炸喷涂										
1	Kim，等，1997	WC+12Co	—	铸造粉碎	—	181	415	—	—	四点弯曲
2			—	烧结	—	225	610	—	—	
3			—	团聚	—	331	820	—	—	
4		WC+17Co	—	烧结	—	186	630	—	—	
5		WC+20Co	—	烧结	—	422	860	—	—	
高速火焰喷涂										
6	Rybicki等，1995	WC+17Co	—	JK 117™	—	180	—	—	0.278	悬臂梁
7	Richard等，1996	WC+16Co		Stelcar 117™	—	140	—	—	—	四点弯曲
大气等离子喷涂										
8	Richard等，1996	WC+16Co	—	Stelcar 117™	—	138	—	—	—	四点弯曲
9	Leigh等，1997	Cr_3C_2 + 25NiCr	—	—	2.3	175	—	—	—	压痕法
10	Li等，1998b	Cr_3C_2 + 25NiCr	—	—	10.7	—	—	5.4	—	三点弯曲
11		WC+17Co	—	—	10.8	—	—	8.4	—	

使用超声技术测试涂层的弹性模量与温度之间的关系，(Tronche，1986)(更详细的涂层内容可见表8-2)，如图8-9所示。

弹性模量与温度之间的关系表明，在500K之前，涂层的弹性模量随温度升高而降低，然后开始升高。降低的原因可能是热应力导致裂纹的产生。在较高的温度下，涂层开始烧结，扁平粒子层的接触改善，使涂层的弹性模量升高。

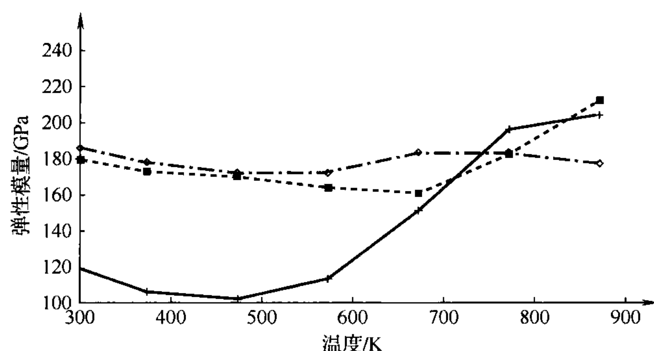


图 8-9 各种与温度的关系

■—APS 喷涂 Cr_2O_3 +—APS 喷涂 WC+20%Co ◇—VPS 喷涂 WC+20%Co

2. 氧化物

表 8-12 列出了等离子喷涂氧化物涂层的力学性能。典型烧结氧化物的弹性模量如下：

- Al_2O_3，$E=370GPa$（Samsonov，1978）；
- ZrO_2四方晶相，$E=140\sim200GPa$（Stevens，1986）；
- Cr_2O_3，$E=314GPa$（Richard 等人，1992）。

表 8-12 大气等离子喷涂氧化物涂层的力学性能[①]

序号	参考文献	粉末性质			涂层性质		力学性能				测量方法
		化学成分（质量分数,%）	颗粒尺寸/μm	制备方法	结晶相	密度（kg/m^3）/孔隙率（%）	E/GPa	σ_f/MPa	K_c/$MPam^{0.5}$	G_{Ic}/(J/m^2)	
Al_2O_3											
1	Lutz，1994	Al_2O_3	-192+48	—	—	3120/-	—	8.2 ∥ 表面 25.2 ⊥ 表面	0.47 ∥ 表面 1.62 ⊥ 表面	—	σ_f-三点弯曲 K_c-单边弯曲
2	Kovarik 等人，2005	Al_2O_3	-50+40	破碎	—		拉伸：57 压缩：46	—	—	—	四点弯曲
3	Li 等人，2004	Al_2O_3	-40+20	—	—	—	—	—	—	最大 26.6	双臂梁
4	Leigh 等人，1997	Al_2O_3	—	—	γ-Al_2O_3+23% α-Al_2O_3	-/5	最大 126	—	—	—	努氏压痕
Cr_2O_3											
5	Richard 等人，1992	Cr_2O_3	-25+5	—	—	3500/	138	—	—	—	超声
6	Barbezat 等人，1993	Cr_2O_3	-45+22	—	—	-/2.7	—	—	3	—	压痕
7	Li 等人，1998	Cr_2O_3		—	—	-/4.7	—	—	3.5	—	三点弯曲

（续）

序号	参考文献	粉末性质			涂层性质		力学性能				测量方法
		化学成分（质量分数,%）	颗粒尺寸/μm	制备方法	结晶相	密度（kg/m³）/孔隙率（%）	E/GPa	σ_f/MPa	K_c/MPam$^{0.5}$	G_{Ic}/(J/m²)	
					TiO_2						
8	Ibrahim 等人，2005	TiO_2		Metco102	—	—	—	—	1.45②		维氏压痕
					羟基磷灰石						
9	Li 等人，2005	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	—	—	HA，α-TCP，β-TCP，TTCP	—	50	—	—	—	压痕法
					$ZrO_2-Y_2O_3$						
10	Sainte-Catherine 等人，1991	$ZrO_2+7Y_2O_3$	$d_{50\%}=34$	团聚	单斜，立方-t'	-/17	51	—	1.8	—	E-超声 K_{Ic}-压痕
11	Barbezat 等人，1993	$ZrO_2+8Y_2O_3$	-63+16	—	—	-/6	—	—	2.9	—	压痕法
12	Wallace 和 Ilavsky，1997		-96+26	等离子球化	—	-/10.4	38.5-横截面 31.1-平截面	—	—	—	压痕
13	Eaton 和 Novak，1986	$ZrO_2+20Y_2O_3$	-90+10	团聚	—	—	最大 47	最大 47	—	—	四点弯曲
					$Al_2O_3-TiO_2$						
14	Ostojic 和 McPherson，1988	$Al_2O_3+3TiO_2$	—	—	—	—	50	—	—	11-26	双臂梁
15	Barbezat 等人，1993		-30+5	—	—	-/3.7	—	—	3.8	—	压痕法
					钛酸盐						
16	Ctibor 等人，2000	$14TiO_2\cdot11MgO\cdot CaO$，镁钛矿-钙钛矿	-125+63	烧结破碎	$MgTiO_3$，Mg_2TiO_4，$MgTi_2O_5$	3.68/6-7	最大 22	—	—	—	四点弯曲

①第 1、2、3 和第 16 项的氧化物涂层是水冷等离子枪制备的。

②文献中的值是 14.5MPam$^{0.5}$，但这可能是个印刷错误。

氧化物涂层的弹性模量为相应块材的 20% ~40%。在压应力状态下的弹性模量比拉应力下的值略高（表 8-12 中 2）。压痕测试过程中，弹性模量的值还取决于测试方向，在涂层表面测得的数值比在涂层横截面测得的低 20% ~40%（表 8-12 中 12）。这种各向异性可由扁平粒子间的孔隙来解释。弹性模量与温度曲线的关系与前面所讨论的碳化物涂层非常相似，即弹性模量随温度增加逐渐减小，在大约 700K 时达到最低值，然后随着温度的进一步升高，涂层弹性模量逐渐增加（图 8-9）。这个最小值对应的温度要比碳化物涂层这一温度要高一些，这是因为氧化铬开始烧结的温度高于碳化物中的粘结相——钨的烧结温度。

氧化物喷涂层断裂强度可通过3点或4点弯曲试验进行测试。这些测试清楚地表明了涂层强度的各向异性，即垂直涂层方向的强度要高于平行涂层方向（表8-12中1）的强度，这是由于扁平粒子在它们的上下部分相互接触而边缘几乎没有接触，当涂层上施加与涂层表面方向平行的拉伸应力时，由于扁平粒子可以相互滑移时，因此不会有来自涂层内的抵抗力相平衡。Berndt（1986）在讨论对YSZ涂层极低的弹性模量中提到了这种效应，这种极低的弹性模量是在进行拉伸试验时发现的。氧化物喷涂层的假塑性行为确实可预测抗拉强度的各向异性。不论采用何种氧化物和何种测试方法，所报道的断裂韧性值 $K_{Ic}=0.5\sim3.8\mathrm{MPam}^{0.5}$（表8-12中1，6~8，10，11和15），因为YSZ喷涂层具有较高的孔隙率，所以其涂层（表8-12中10和11）比相同成分烧结氧化锆（$K_{Ic}=6.4\mathrm{MPam}^{0.5}$）制备涂层的断裂韧性值低很多（Stevens，1986）。

喷涂态氧化物涂层的断裂机制是源于涂层的层状结构，也就是说，裂纹的扩展是沿着扁平颗粒的层间进行。这种机制是Siemers和Mehan（1983）在测试喷涂态氧化镁稳定氧化锆涂层时发现的。另一方面，喷后退火处理可增加喷涂涂层间的结合。因此，断裂裂纹是沿着在片层内的途径扩展（LaPierre等，1991）。

任一个裂纹在沿着扁平颗粒直径方向更容易扩展，因为与当垂直方向形成裂纹使得裂纹偏转的情况相比，这种方式更为直接一些，这也是为什么平行涂层方向的断裂韧性低于垂直方向的原因（表8-12中1）。Lutz（1994）测试了喷后经退火处理的氧化铝涂层的断裂韧性为 $K_{Ic}=4.64$，该值与细晶烧结材料的断裂韧性相当。

应变能释放率是指当裂纹扩展时需要的能量 G_{Ic} 在11~27J/m²之间（表8-12中3和14）。真空等离子喷涂氧化铝涂层与低碳钢基体的层间裂纹扩展时需要的能量，$G_{Ic}=400\sim500\mathrm{J/m}^2$，该值的大小取决于涂层厚度和沉积时的温度（Itoh和Clyne，1995）。

3. 金属

表8-13列出了热喷涂金属涂层的力学性能。一些块材的弹性模量和极限强度如下：

- Ni：$E=205\mathrm{GPa}$，σ_u约500MPa（Fedorczenko，1977）；
- Al：$E=71\mathrm{GPa}$，σ_u为80~100MPa（Fedorczenko，1977）；
- Mo：$E=323\mathrm{GPa}$，σ_u为500~2500MPa，取决于制备方法（Fedorczenko，1977）；
- Ti：E约105GPa，σ_u约500MPa（Steffens等人，1992）；
- W：E约365GPa，σ_u为1800~4100MPa，具体取决于制备方法（Fedorczenko，1977）；
- Cu：σ_u为230~390MPa，取决于制备方法（Gaertner等人，2006）。

金属喷涂层的弹性模量为相应块材的40%~82%。真空等离子喷涂层的弹性模量与相应块材的弹性模量很接近（表8-13中6）。涂层 E 值会随着孔隙率的增加而降低（表8-13中3）。令人奇怪的是，在平行和垂直涂层表面方向的弹性模量测试结果没有变化（表8-13中6）。这可能是因为在所测试的涂层中存在大量未熔和部分熔化的颗粒。这些粒子保持球形，即，变形较小。因此，涂层结构更趋于各向同性。对于不太"难熔"的金属（Al，Ni，Ti）涂层，它们的抗拉强度为块材的50%~75%（表8-13中2和10，加上图8-10），但对于非常难熔的W涂层（$T_m=3670\mathrm{K}$，见表8-13中11）来说，涂层抗拉强度只能达到块材的20%。应该强调的是，使用He工作气体进行冷喷涂Cu涂层的抗拉强度高于一般的块材（表8-13中12）。不过采用He的冷喷涂成本很高，但采用便宜的氮气喷涂后，将涂层在873K温度下进行退火处理后，可使其涂层抗拉强度接近块材。

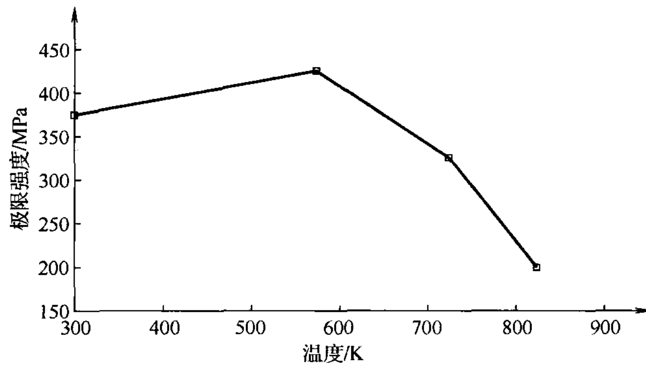


图 8-10 真空等离子喷涂钛合金涂层极限强度与温度之间的关系（涂层的指标见表 8-13）

表 8-13 不同方法喷涂金属涂层的力学性能

序号	参考文献	粉末性质				涂层性质		力学性能			备注	测量方法
		材料	颗粒尺寸(μm)/直径(mm)	密度/(kg/m^3)	孔隙率(%)	E/GPa	σ_y/MPa	σ_u/MPa	K_{Ic}/($MPam^{0.5}$)	G_{Ic}/(J/m^2)		
火焰喷涂												
1	Brantner 等人，2003	Mo	—	—	—	—	—	—	‖表面：扁平颗粒-小于1.4，涂层-2 ⊥表面：扁平颗粒-小于1.23，涂层-3			压痕法-单个扁平粒子，弯曲法-涂层
大气等离子弧喷涂												
2	Tucker，1982	Ni	—	7500	1	97	—	380	—	—	—	拉伸法
3	Pina 等人，1991	Mo	—	—	3；5；9；10	131；110；79；78	—	—	—	—	E—不同孔隙率	
真空等离子弧喷涂												
4	Howard 和 Clyne，1991	Ti	—	—	13	62	—	—	0.79	6.8	—	三点弯曲和四点弯曲
5	Steffens 等人，1992		-28+11	—	5	109-115	—	见图 8-10	—	—	—	拉伸法
6	Neiser 等人，1993	W	-25+5	17500	—	298‖表面；280⊥表面	—	—	—	—	—	超声
7	Montavon 等人，1996	Cu	-90+45		0.6；0.8；4.0	-；27；38	—	206；192；142	—	—	E，σ_u—不同孔隙率	平面拉伸
电弧喷涂												
8	Gärtner 等人，2006	Cu	1.6	—	—	—	65	68	—		873K 退火后	平面拉伸
高速火焰喷涂												
9	Gärtner 等人，2006	Cu	-88+31	—	—	—	125	129	—	—	—	拉伸法

（续）

序号	参考文献	粉末性质				涂层性质		力学性能			备注	测量方法
		材料	颗粒尺寸（μm）/直径（mm）	密度/（kg/m^3）	孔隙率（%）	E/GPa	σ_y/MPa	σ_u/MPa	K_{Ic}/（$MPam^{0.5}$）	G_{Ic}/（J/m^2）		
气保护等离子喷涂												
10	Tucker，1992	Al	—	86%块体	—	—	—	38.6	—	—	—	拉伸法
11	Tucker，1992	W	-75+45；-39+10	90%块体	—	—	—	220；352	—	—	—	拉伸法
冷喷												
12	Gärtner 等人，2006	Cu	-25+5	—	—	—	403	453	—	—	工作气体：He -	平面拉伸
13	Gärtner 等人，2006		-90+45	—			165	210			工作气体：N_2，喷后873K退火	平面拉伸

采用火焰喷涂的钼涂层，其整体涂层的断裂韧度高于单个扁平粒子（表8-13中12），这是由于裂纹扩展过程中发生了裂纹偏转和裂纹分叉，这会阻碍它进一步的扩展。真空等离子喷涂钛涂层的孔隙率很高，导致涂层具有很低的断裂韧度（K_k = 0.79$MPam^{0.5}$）。

4. 合金

合金喷涂层的力学性能应与涂层的指标相匹配。因此，在高温应用的氧化物陶瓷涂层下面的结合涂层的合金粉末，如 Ni+5%Al 或 Ni+20%Cr，应有较高的韧度且弹性模量尽可能接近于基体材料。另一方面，用做自支撑结构涂层的合金应当强度很高。这也是为什么后者需在真空下进行喷涂以避免氧化，并经常采用后热处理（退火或热等静压）对涂层进行致密化的原因。这些涂层的力学性能与其锻造的材料相当（Schneider 和 Grünling，1983；Nguyentat 等人，1992）。

两种超合金真空等离子喷涂层的弹性模量与温度的关系曲线（图8-11）表明，弹性模量在温度大约为700~800K时会降低。Cook 等人（1994）发现不同 Cr 含量的真空等离子喷涂 NiCrAlY 合金涂层有相似的行为，其中合金中含33%Cr 涂层的弹性模量比含15.6%Cr 涂层的高15%（表8-14中12~14）。

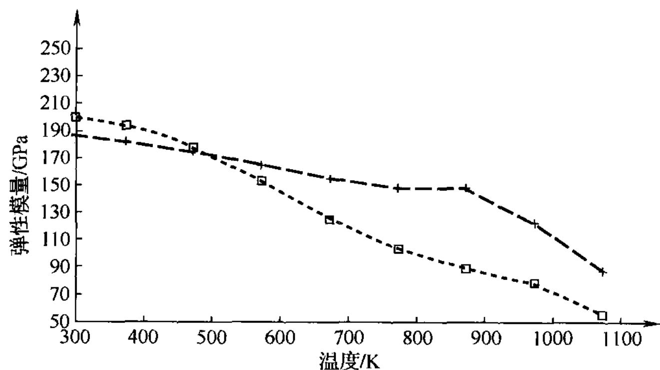


图8-11 真空等离子弧喷涂涂层的弹性模量与温度的关系（涂层的性能见表8-14）

+—NiCoCrAlTaY □—NiCrAlY

大气等离子喷涂 Ni 合金涂层的弹性模量较低，且明显低于真空等离子喷涂层。镍基和钴基涂层的强度、伸长率与温度的关系曲线见图8-12~图8-14，这些参数在温度低于600~900K范围内时相对稳定，在更高温度下，

强度逐渐降低而延伸率逐步增加。

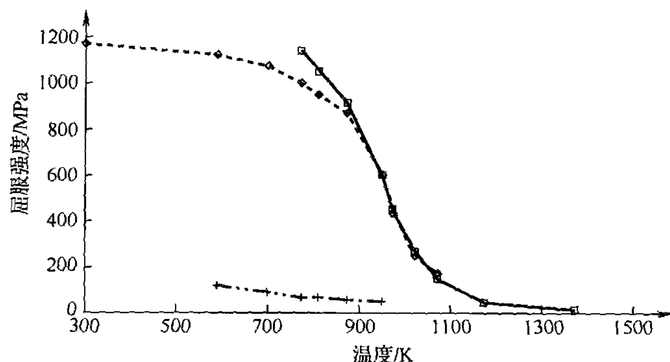


图8-12 真空等离子喷涂，涂层的屈服强度与温度的关系（涂层的性能见表8-14）
◇—NiCoCrAlTaY □—NiCrAlY +—CuAgZr

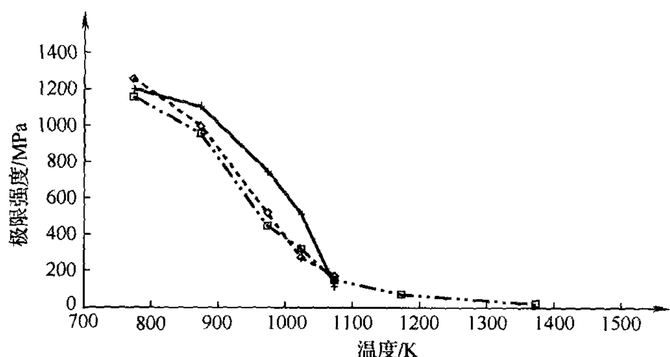


图8-13 真空等离子喷涂，涂层的极限强度与温度的关系（涂层的性能见表8-14）
◇—NiCoCrAlTaY □—NiCrAlY +—CoCrAlY

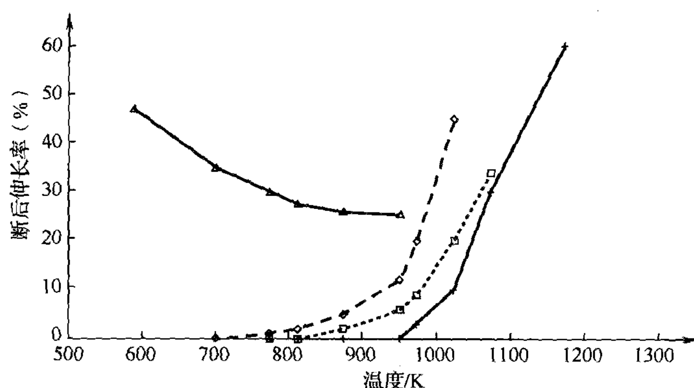


图8-14 真空等离子弧喷涂，涂层的伸长率与温度的关系（涂层的性能见表8-14）
△—CuAgZr ◇—NiCoCrAlTaY □—NiCrAlY +—CoCrAlY

喷涂后退火处理使涂层具有晶粒的细小结构，而基体由典型的金属间化合物组成（表8-14中6和7），这使沉积涂层很大可能具有各向同性。大气等离子喷涂制备的喷涂态NiAl合金涂层弹性模量具有明显的各向异性（表8-14中4）。典型的结合涂层的应变能释放速率为200～500J/m^2（表8-14中2和3）。

表 8-14 不同方法喷涂合金涂层的力学性能

序号	参考文献	粉末性质			涂层性质		力学性能					备注	测量方法
		化学成分（质量分数,%）	颗粒尺寸/μm	制备方法	密度/(kg/m³)	物相	E/GPa	σ_y/MPa	σ_u/MPa	断后伸长率(%)	G_{1c}/(J/m²)		
大气等离子喷涂													
1	Tucker, 1982	Co+25Cr+10Ni+7W	—	—	8000	—	55	—	366	—	—	—	拉伸法
2	Berndt 和 McPherson	Ni+4.5Al	-88+45	疏松包覆	—	—	—	—	—	—	396～524	—	双臂梁
3	Ostojic 和 McPherson	Ni+20Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	219～239	—	—
4	Leigh 等人, 1997	Ni, 5Al	—	—	—	—	30 ∥ 表面 20 ⊥ 表面	—	—	—	—	孔隙率 2.5%	压痕法
真空等离子喷涂													
5	Simers 和 Mehan, 1983	Ni+22Cr+10Al+1Y	-38	—	—	—	图 8-11	图 8-12	图 8-13	图 8-14	—	—	拉伸法
6	Smith, 1981	Co+29Cr+6Al+1Y	-38	气雾化	—	Co, NiAl, CoAl, CoCr Ni_3Al	—	—	图 8-13	图 8-14	—	喷后退火	—
7	Veys 等人, 1988	Ni+22Co+21Cr+8Al+4Ta+0.5Y	-38	气雾化	—	β-NiAl, γ-Ni	图 8-11	图 8-12	图 8-13	图 8-14	—	喷后退火	拉伸法
真空等离子喷涂													
8	Nguyentat 等人, 1992	Fe+20Ni+15Cr+2Ti+1Mo	—	—	—	—	55	750	900	11	—	—	拉伸法
9	Nguyentat 等人, 1992	Ni+19Cr+17Fe+3Mo+5(Nb+Ta)	—	—	—	—	—	850	1250	20～25	—	—	拉伸法
10	Nguyentat 等人, 1992	Ni+22Cr+10Mo+2Fe	—	—	—	—	—	570	1000	—	219～239	—	拉伸法
11	Chen 等人, 1993b	Cu+3Ag+0.5Zr	—	—	—	图 8-11	—	—	图 8-14		—	喷后退火	压痕法
12	Cook 等人, 1994	Ni+15.6Cr+5.2Al+0.2Y	—	—	—	γ-Ni, CrAl Ni_3Al	205	—	—	—	—	—	超声－共振

（续）

序号	参考文献	粉末性质			涂层性质		力学性能					备注	测量方法
		化学成分（质量分数,%）	颗粒尺寸/μm	制备方法	密度/(kg/m^3)	物相	E/GPa	σ_y/MPa	σ_u/MPa	断后伸长率(%)	G_{Ic}/(J/m^2)		
13	Cook 等人，1994	Ni + 17.2Cr + 11.6Al + 0.98Y	—	—	—	—	200	—	—	—	—	—	超声 - 共振
14	Cook 等人，1994	Ni + 33Cr + 6.2Al + 0.95Y4Ta + 0.5Y	—	—	—	—	231	—	—	—	—	—	超声 - 共振

5. 复合涂层

热喷涂复合涂层常常可满足以下功能：

• 中间层，在具有不同性能的连接层和盖面层之间。专门在高温下使用的多层系统，应该有一层相邻的涂层，它们具有尽可能低的膨胀系数和弹性模量。否则，产生的热应力高于涂层的抗裂能力而产生裂纹。特别是中间层的弹性模量应该在连接层和盖面层之间。Gault 等人（1988）报道了一个这样设计的例子，他采用含部分颗粒复合物 YSZ 涂层与 NiCr 复合，以及含 NiAl 的 MgO 稳定型 ZrO_2涂层。这些复合涂层在室温时（图 8-15）和高温时（图 8-16）的弹性模量确实处于合金与陶瓷之间。表 8-15 列出了这些复合涂层的力学性能。

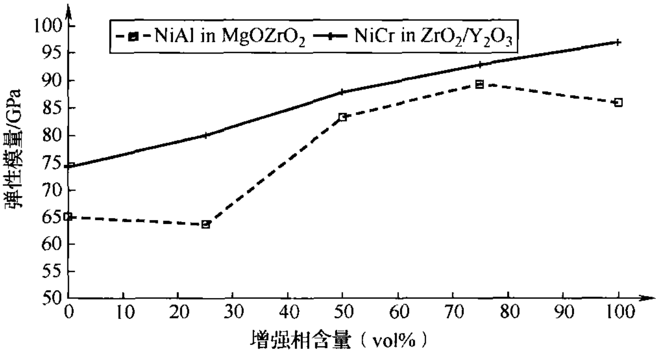


图 8-15 在颗粒复合物中增强相体积分数与涂层弹性模量的关系

+—粒（Ni + 20% Cr 增强 ZrO_2 + 7% Y_2O_3

□—Ni + 5% Al 增强稳定 ZrO_2 + 24% MgO

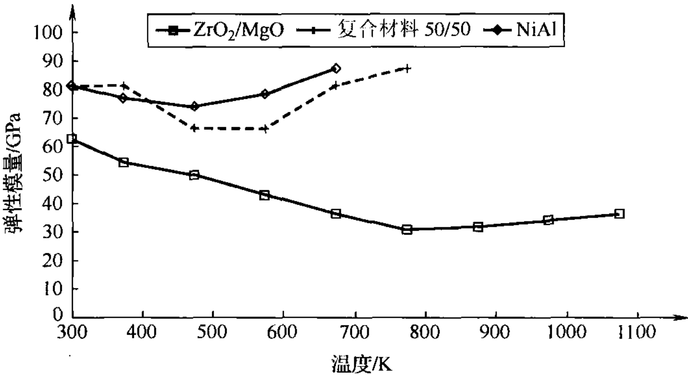


图 8-16 使用 APS 喷涂复合物涂层的弹性模量与温度的关系（也见表 8-15）

□—ZrO_2 + 7% MgO ◇—增强相 Ni + 5% Al +—比例为 50/50（体积/体积）

表 8-15 不同方法喷涂复合涂层的力学性能

序号	参考文献	基体		增强相			力学性能			备注	测量方法
		化学成分（质量分数,%）	尺寸/直径（μm)/(mm)	化学成分（质量分数,%）	类型	含量	E/GPa	σ_y/MPa	σ_u/MPa		
火焰喷涂											
1	Tsunekawa 等人，1987	Al	/3.18	SiC	晶须	14	—	—	188	喷后锻压	拉伸法
氩气气氛下电弧喷涂											
2	Westfall, 1987	Fe + 15Cr + 4Al + 0.5Y	/1.6	W	纤维	30	—	—	666	—	拉伸法
大气等离子喷涂											
3	Gault 等人，1988	ZrO_2 + 24MgO	—	Ni，5Al	颗粒	0～100	图 8-15，图 8-16	—	—	—	超声
4	Gault 等人，1988	ZrO_2 + $8Y_2O_3$	—	Ni，20Cr			图 8-15	—	—	—	
5	Hoffmann 等人，1993	Al	—	C	纤维	40	—	—	460	—	—

• 近净成形的结构，它已被广泛研究，并在许多场合得到应用。这样的结构应有尽可能高的强度。通过改变增强相的类型和形态使这些复合涂层的强度得到提高（表 8-16）。Tsunekawa 等人（1987）研究了晶须增强涂层，他们采用火焰丝材喷涂技术结合喷后轧制制备了 Al-SiC 复合材料，材料的抗拉强度比铝高 2 倍多（见表 8-15 中 1）。通过使用长或短的纤维可获得纤维增强复合材料。长纤维，实际上是丝材，比用短纤维更易于加工。Berndt 和 Yi（1987）介绍，短纤维很难稳定地送进。Steffens 和 Kaczmarek（1991）描述了长纤维复合涂层的工艺。采用现有的喷涂设备可容易地制备颗粒增强复合涂层。但由于碳化物和氧化物之间的结合较弱，喷涂态的 SiC 增强 Al_2O_3 基复合涂层的强度低于其自身陶瓷涂层（LaPierre 等人，1991）。

表 8-16 热喷涂复合物涂层使用的典型增强颗粒的性能（根据 Kudinov（1977）和 Berndt 和 Yi（1989））

序号	材料	类型	E/GPa	σ_u/GPa	T_m/K
1	SiC	短纤维	186～407	—	2973
2	Si_3N_4	短纤维	310	—	2173
3	碳	纤维	590	8	—
4	钢	丝状	210	4.2	1803
5	W	丝状	410	3.8	3673

8.2.4 摩擦和磨损

在第 7 章 7.2.5 节介绍了磨损的基本理论及表征方法。一般说来，由于研究者们所采用的方法不同，很难对不同论文中涂层的耐磨数据进行比较。涂层的磨损主要取决于：

• 涂层的材料（通常使用硬的材料和复合材料）；

• 磨损区域的残余应力，压应力可能有利于减少磨损；

• 喷涂技术，必须强调是，通常采用的都是高能喷涂技术。

1. 摩擦和粘着（滑动）磨损

（1）陶瓷　耐滑动磨损性能主要用于测试氧化物和碳化物（含金属或合金的复合物）涂层。表8-17列举了一些文献的数据。

表8-17　使用不同方法热喷涂陶瓷涂层的耐粘着磨损和摩擦性能

序号	参考文献	涂层成分	对磨件成分	润滑有/否	摩擦系数	磨损量/（$m^3/(N \cdot m)$）	备注	测试方法
大气等离子喷涂								
1	Bull等人，1996	Al_2O_3	Al_2O_3单质球	无	—	载荷1~6N下（3.5~5.1）$\times 10^{-13}$	球磨损量很小	销盘式，Al_2O_3磨球直径3mm
2	Li等人，1998b	Cr_2O_3	相似涂层	有/水	0.23~0.3	载荷400N下，（6.4~8.5）$\times 10^{-13}$	环块磨损	环块-盘式
3	Jin和Yang，1996	$Al_2O_3+20TiO_2$	相似涂层	无	0.75	上-下试样（5.3~8.1）$\times 10^{-13}$	室温下	环－盘式
4	Wu等人，1994	$Al_2O_3+240ZrO_2$	铸铁	有，机油	大约0.1	铸铁（1.6~3.2）$\times 10^{-16}$	473K，变载	环－盘式
高速火焰喷涂								
5	Qiao等人，2001	WC+10Co	Si_3N_4单质球	无	—	载荷10N下1.5×10^{-16}	WC含量97.7%	销盘式
6		WC+15Co				载荷10N下6×10^{-16}	WC含量，31%	
真空等离子喷涂								
7	Bull等人，1996	Al_2O_3	Al_2O_3单质球	无	—	载荷1~6N下（4.9~92）$\times 10^{-13}$	球磨损不到原来1/10	销盘式，Al_2O_3磨球直径3mm
8	Leblanc，2003	$Cr_2O_3+5SiO_2+3TiO_2$	Si_3N_4单质球	无	—	常规粉末1.6×10^{-15} 纳米粉末：1×10^{-15}	载荷10N，室温	销盘式，按照ASTM G99标准

在氧化物中，经常测试的是Cr_2O_3及$Cr_2O_3+SiO_2$和$Cr_2O_3+TiO_2$合金，Al_2O_3及$Al_2O_3+TiO_2+ZrO_2$合金涂层。摩擦因数取决于所用的摩擦副、涂层的初始表面粗糙度和接触面的润滑情况。干摩擦情况下，摩擦因数和磨损量都会增加（表8-17中3），其主要的磨损机理如下（Jin和Yang，1996）：

- 在低的摩擦和磨损时，塑性“损毁”；
- 在高摩擦和低磨损时，粘着撕裂。

喷涂技术在耐滑动磨损性能中所起的作用是：

- 影响应力的分布，压应力的产生有利于提高耐磨性㊀（Bull等，1996）；

㊀ 直接对比的结果显示，大气等离子喷涂氧化铝比真空等离子喷涂氧化铝涂层耐磨性能略高一些（表8-17第1项和第7项）。

• 或多或少地影响纳米结构粉末在飞行过程中的烧结（表8-17中8）。

钴包碳化钨可能是使用和研究最多的碳化物。对 Cr_3C_2 +25% NiCr 和 WC +12% Co 涂层直接对比研究结果表明后者耐磨性大约是前者的2倍（Jin 和 Yang，1996）。碳化钨涂层耐磨性高主要与下述因素有关（Qiao 等人，2001）：

• 涂层的高硬度；

• WC 相[⊖]含量高，而硬且脆的 W_2C 相含量少（表8-17中5和6）。

另一个降低磨损的方法是采用自润滑涂层或在硬质涂层中添加润滑剂。作为这类涂层的备用，已经测试了 TiO_2 涂层（见 Buchmann 和 Gadow，2001）。另一方面，采用 CaF_2 与 Cr_2O_3 团聚制备粉末，用于喷涂后所制备的耐磨涂层可获得相当低的摩擦因数（μ =0.25）（Vos 等，1998）。

（2）金属和合金　钼、铝青铜、镍基、铁基和铜基合金是最常用的耐粘着磨损的涂层。

钼与它的氧化物团聚后用等离子喷涂制备涂层，涂层相对铸铁或钢有较低的摩擦因数（Houck 和 Whisenant，1987；Habig 等，1985）。

铝青铜（含铝的铜合金），Tucker（1982）以及 Wen 等（1988）采用等离子和电弧喷涂铝青铜（含铝的铜合金），用于干摩擦或带润滑情况下与钢对磨的场合。De Palo 等（1997）和 Lugscheider 等（2000）采用等离子喷涂带有五次对称结构的准晶体的铝、铜和铁合金，所制备涂层的摩擦因数为 μ =0.1 ~0.6。

Kretschmar（1986）采用火焰喷涂了成分（质量分数）为 Ni +18% Cr +8% Fe +1% Si 的 Ni-Cr 合金涂层，并在无润滑状态下测试了涂层与 AlSn 合金之间的摩擦性能。同时采用等离子和高速火焰喷涂成分（质量分数）为 Fe +(27% ~43%)Ni +10% Cr +(3% ~5%)B +(0.1% ~2%)Mn +(0.1% ~5%)Si +(0.2% ~1.5%)C 的自熔合金，在干摩擦条件下测试了与硬化轴承钢的摩擦性能（Smith 等，1992）。

（3）复合涂层　采用火焰喷涂由碳化物或氧化物颗粒增强的，基体为自熔合金的涂层，在喷涂后重熔是最为简单和经济的耐粘着磨损涂层的制备方法。例如，一个基体成分（质量分数）为 Ni +15% Cr +4% B +4% Si +4% Fe +0.5% C 的合金（Sandt 和 Krey，1984，1985），颗粒增强相是 Cr_2O_3，Al_2O_3 或 TiC。另一种制备这种成分的颗粒增强复合物的方法，是在等离子喷涂难熔增强相的同时采用火焰喷涂自熔合金基体（Lugscheider，1987）。这种方法更容易对喷涂工艺参数进行优化。Tucker（1982）采用等离子喷涂方法成功地制备了 Al_2O_3 增强的铝青铜基复合涂层，并测试了涂层与 SAE4640 钢的磨损性能。发现 Al_2O_3 体积分数约10%时磨损失重最小。Sampath 和 Wayne（1994）提出了一种含碳化钼的钼基复合涂层，因为钼的摩擦因数低而碳化钼可提高耐磨性，这种复合涂层通过团聚造粒来完成。随着碳化物含量（15% ~55%）（体积分数）的变化，涂层的动态摩擦因数在 μ =0.2 ~0.4 间变化。金属基陶瓷复合涂层的磨损机理是强化相颗粒的断裂和剥落，紧接着是裸露基体的塑性变形（Lira Olivares 和 Grigorescu，1987）。

2. 两体磨粒磨损

（1）陶瓷涂层　采用大气或真空等离子喷涂了以下氧化物陶瓷并测试了涂层的耐两体磨损性：

⊖ 换句话说，碳化钨涂层在喷涂过程中应避免脱碳以获得更高的滑动磨损性能。

- Al_2O_3以及 $Al_2O_3 + ZrO_2$和/或 TiO_2；
- Cr_2O_3以及 $Cr_2O_3 + TiO_2$；
- TiO_2。

Barbezat 等（1993）的研究结果表明，真空喷涂制备的氧化物涂层比大气环境下喷涂的涂层具有更好的耐 SiC 砂纸两体磨损性能。在所测试的 Al_2O_3，Al_2O_3 +40% TiO_2，TiO_2和 Cr_2O_3 喷涂层中，真空等离子喷涂时 Cr_2O_3涂层的耐磨粒磨损性最好，而大气等离子喷涂涂层中 Al_2O_3涂层的耐磨性最好。Lugscheider 等（1995）采用喷雾干燥法制备了含细颗粒 Al_2O_3，ZrO_2 +7% Y_2O_3和单斜相 ZrO_2的喷涂粉末，并用大气等离子喷涂制备了涂层，发现耐 SiC 砂纸的两体磨粒磨损失重量取决于复合粉末中 ZrO_2的含量（图 8-17）。最高的耐磨粒磨损性能的涂层成分应是 $Al_2O_3 - ZrO_2$共晶的涂层。

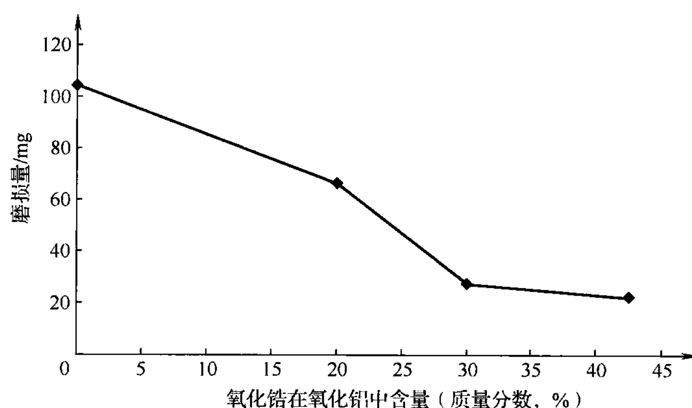


图 8-17 使用销盘磨损试验设备测试大气等离子弧喷涂不同含量 ZrO_2 +7% Y_2O_3的 Al_2O_3复合涂层的磨损性能，载荷为 5N，与 400 目 SiC 砂纸对磨，润滑剂为水（Lugscheider 等，1995）涂层的耐两体磨损失重

经日本高温学会 Lugscheider 等人 1995 的许可转载，'Influence of various oxide additions on the wearresistance of plasma sprayed alumina coatings', in *ThermalSpraying*: Current Status and FutureTrends, A. Ohmori（Ed.）, High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 833-838

（2）金属和合金　Cheney 等人（1978）采用大气等离子喷涂 Mo 涂层并测试了涂层的耐两体磨粒磨损性能。他们分析了 Mo 粉末特征对等离子弧喷涂涂层耐两体磨粒磨损性能的影响。粉末制备最初采用 4μm 的原料粉末团聚，然后置于高温炉中致密化处理。磨损试验表明，采用最细的粉末团聚-致密化后，其松装密度最大，为 5860kg/m³，涂层的耐磨性能最好。

（3）复合涂层㊀　由碳化物和氧化物颗粒增强合金基体的复合材料常用于耐两体磨粒磨损的测试。图 8-18 显示了颗粒增强复合涂层的特征参数的微观作用，也就是说，增强颗粒的体积和尺寸对磨粒行为的影响。

理论上，具有最好的耐两体磨粒磨损性能的涂层中强化颗粒尺寸应与磨粒的尺寸相当（图 8-18c）。低增强密度的复合涂层的基体很容易被磨损。Usmani 等人（1997）为该模型提供了实验数据。这些作者研究的涂层是采用 HVOF 喷涂了喷雾干燥的 WC +17% Co 粉末，碳

㊀ 本节中，碳化物-金属/合金复合涂层和其他复合涂层一起介绍。

化物增强物的尺寸如下：

- 细小，平均尺寸大约1.2μm；
- 中等，平均尺寸大约3.8μm；
- 粗大1，平均尺寸大约7.9μm；
- 粗大2，平均尺寸5～7μm。

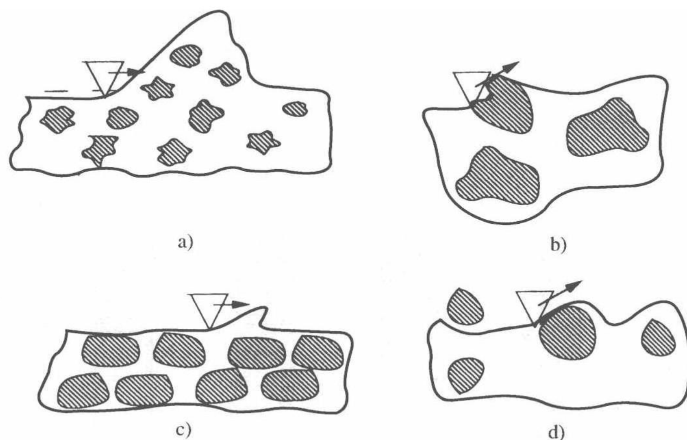


图8-18 增强颗粒对耐两体磨粒磨损性能的微观作用机制

a）小的增强颗粒体积和小尺寸 b）大的增强颗粒体积和大尺寸

c）大的增强颗粒体积和中间尺寸 d）小的增强颗粒体积和大尺寸（Barbezat等，1991）

涂层的磨损速率与分解产物（W_2C和W）的含量和碳化物颗粒的尺寸以及在涂层中的密度有关（基于金相截面），如图8-19所示。

试验数据表明，涂层中含有最大增强物尺寸和最低的密度时耐两体磨粒磨损性能最好（图8-18b）。这一结果可能与小尺寸的碳化物颗粒在喷涂过程中更易分解有关（图8-19b）。Usmani等人（1997）提出了耐磨性与涂层韧性的关系。相反，Ishikawa等（2005）提出了采用保护罩HVOF喷涂WC＋20% Cr_3C_2＋7% Ni涂层的耐磨性与涂层显微硬度的关系。Wang等（2002）采用爆炸喷涂制备了Cr_3C_2＋25% NiCr涂层，并测试了涂层的耐磨和耐热气腐蚀性能。Lugscheider等（1992）用聚合方法制备TiC增强的τ硼化物基体粉末（其成分（质量分数）为Ni＋10%Cr＋5%Ti＋3.5%B），并采用SPS技术制备了涂层。两体磨粒磨损测试结果表明，该涂层具有与HVOF制备的WC-Co涂层相当的耐磨性能。类似的粉末制备方法用于制备Mo＋(2～12)% Mo_2C复合粉末，并测试了等离子喷涂涂层与树脂粘结金刚石表面对磨的磨损性能（Sampath和Wayne，1994）。当复合涂层中Mo_2C的质量分数为12%时耐磨性能最好。

最后，Sandt和Krey（1985）将含量可达50%（体积分数）的Cr_3C_2，TiC，W_2C，Al_2O_3和Cr_2O_3陶瓷增强相与成分（质量分数）为Ni＋15%Cr＋4%B＋4%Si＋4%Fe＋0.5%C的自熔合金混合粉，用火焰喷涂后经过重熔工艺，发现当复合涂层中含25% W_2C（体积分数）时与F220级SiC砂纸对磨时候，磨损性能最好。

3. 三体磨粒磨损

（1）陶瓷和复合涂层 碳化钨、碳化铬和碳化钛增强的复合涂层是最为常见的应用于

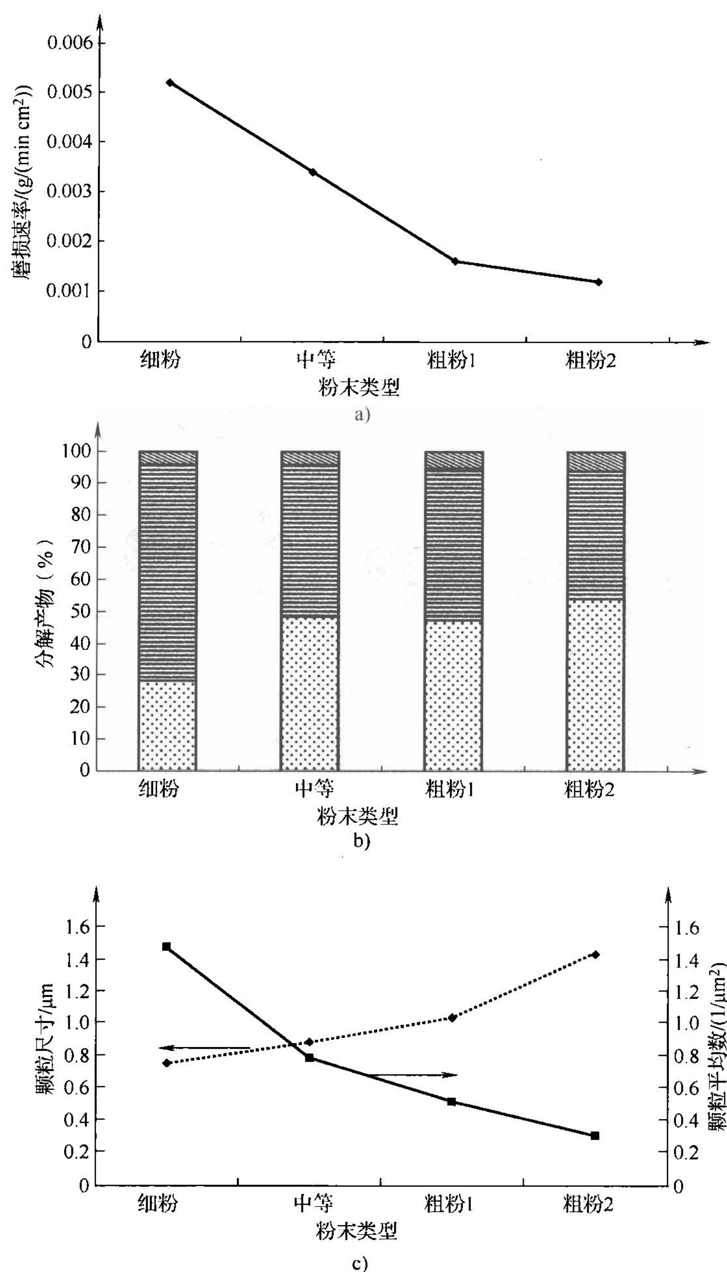


图 8-19　涂层的磨损速率

a）HVOF 喷涂不同的 WC + 17% Co 粉末涂层耐 120 目 SiC 砂纸两体磨粒磨损速率　b）碳化物增强颗粒的相的含量　c）通过金相显微观察分析碳化物增强颗粒的平均尺寸和颗粒的平均数量（‘密度’）（Usmani 等 1997 后）

经 S. Usmani 等人（1997）润滑与摩擦工程师学会许可转载，‘碳化物晶粒尺寸对热喷涂 WC-Co 涂层的摩擦和磨损性能的影响’，摩擦学报，40，470-478。

耐三体磨粒磨损的涂层，还有一些所研究的 Cr_2O_3 以及 $Cr_2O_3 + TiO_2$ 和 SiO_2，Al_2O_3 以及 $Al_2O_3 + ZrO_2$ 和 TiO_2。耐磨涂层采用“主流”的喷涂技术制备，磨损试验主要按照 ASTM G65 标准进行。

Khan 和 Clyne（1996）发现金属-陶瓷复合涂层的磨粒磨损机制，是经过“犁削”的作用使陶瓷颗粒被“挖”出，而不是使其断裂，如图 8-18d 所示。因此，为提高耐磨性能，金属/合金的成分应尽量少。例如，作者证实了 WC + 9% Co 涂层的耐磨性要优于 WC + 17% Co。他们还发现真空等离子喷涂比大气等离子喷涂更适合于 WC 复合涂层的制备，这主要是由于大气喷涂过程中碳化物的氧化问题。Barbezat 等（1993）发现采用高速焰喷和爆炸喷涂方法制备的 WC 复合涂层的磨损失重明显低于等离子喷涂的涂层。

Eronen 等人（2005）和 Reardon 等（1981）分别研究了 Cr_3C_2 + 20% NiCr 和 Cr_3C_2 + 50% NiCr 涂层的耐磨性能。Gätner 等人（1999）测试了通过喷雾干燥和烧结制备的由 TiC，Ti(C，N) 和（Ti，Mo）（C，N）增强的 Ni 及其与 Mo，Co 或 Mn 金属的合金基体的复合粉末。选择Ti(C，N) 是由于它在烧结过程中比 TiC 相更不易长大。结果表明，真空等离子喷涂制备的（Ti，Mo）（C，N）+35%NiCo 涂层具有最好的耐三体磨粒磨损性能。由于在真空条件下可保护 Ti 的化合物不被氧化，真空等离子喷涂所制备涂层的耐磨性优于超声速火焰涂层。当增强颗粒的尺寸是双峰分布，峰值分别在 2 和 0.1μm 时，可以得到高的耐磨性，Hawthorne 等人（1997）研究了采用轴向大气等离子喷涂（Axial Ⅲ™枪）制备的 Al_2O_3涂层的耐磨性。Niemi 等（1993）用大气等离子弧喷涂了 Al_2O_3 +3% TiO_2，所制备涂层的耐磨性能优于含 40% TiO_2涂层而等同于烧结氧化铝的涂层。最后，通过 HVOF 制备 Al_2O_3 + 40% ZrO_2涂层的耐石英砂三体磨粒磨损性能优于 HVOF 制备的 TiO_2涂层及等离子喷涂制备的 Cr_2O_3 + SiO_2和/或 TiO_2涂层（Niemi 等，2003）。采用真空等离子和 HVOF 制备的纳米结构 TiO_2 涂层，在所有 14 种粉末和 4 种喷涂方法中具有最优的耐三体磨损性能。耐磨性能与涂层的抗裂纹扩展能力有密切的关系，而不是涂层的显微硬度值（Lima 等，2004b）。

（2）合金涂层　对铬基和铁基合金涂层的耐三体磨粒磨损性能进行了研究。Kretschmar（1986）推荐了一种合金成分（质量分数）为 Cr + 16% Mn + 3% Si + 1% V 的用于火焰喷涂的“廉价涂层”。Lima 等人（2005）采用电弧喷涂制备了“高铬”合金及不锈钢涂层并顺利地进行了 ASTM - 65 测试。最后，有采用氮气作为辅助工作气体并用真空等离子喷涂制备 Fe17Cr10Mn6VMo 涂层，并按 ASTM-75 标准对涂层进行湿磨粒磨损性能进行了测试。反应喷涂过程中由于氮溶入涂层中并形成精细结构的氮化钒，形成了耐磨粒磨损的金属基复合涂层（Siegmann 等，2004）。

4. 冲蚀磨损

耐冲蚀磨损涂层的选择应考虑如下几个因素：

- 冲蚀粒子的状态，主要是硬度，尺寸和形态；
- 冲蚀粒子的冲蚀速度和冲蚀角度；
- 冲蚀粒子悬浮的介质，一个在水中发生冲蚀的特例称之为流体冲蚀；
- 冲蚀时涂层的温度。

图 8-20 给出了一种用于选择涂层材料的简化的指南，可根据冲蚀粒子速度和冲蚀角进行选择。

根据冲蚀角不同，材料的冲蚀呈现不同的磨损机制（图 8-21）。

陶瓷这类硬和脆的材料，在大冲蚀角度时磨损很剧烈，而低冲蚀角度时性能很好。金属和合金这些韧性材料，在冲击角为 20° ~ 40°范围时磨损最严重，磨损机理是材料在其表面被“切削”。在较高的冲击角时材料表面磨损处脱落，磨损的主要机理变为疲劳。因为热喷

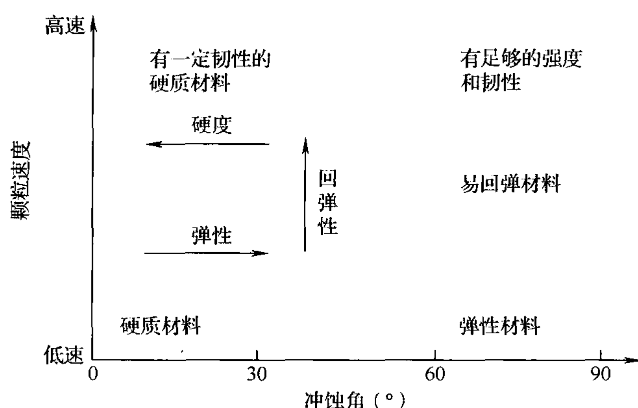


图 8-20 用于选择耐不同速度和冲击角度颗粒冲蚀材料的简单原则

（Lansdown 和 Price，1986 后-也可见 Dallaire 和 Levert，1997）

经 A. R. Lansdown 和 A. L. Price1986，Pergamon 出版社/ Elsevier 许可转载，Materials to Resist Wear-A Guide to their Selection and Use，PergamonPress，Oxford，UK

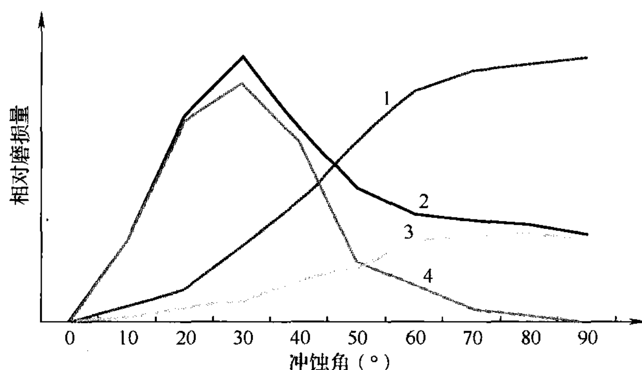


图 8-21 不同涂层材料与冲击角度关系的冲蚀磨损机制（Verpoort 和 Baumann，1992）

1—脆、硬 2—韧 3—疲劳的 4—切削的

经 Dr. Clemens M. Verpoort 许可转载，Verpoort 和 Baumann，1992 ‘Verschleissmechanismem untersuchen，verstehen und einschränken’，*Zeit. Metall.* Oberfläche，46（9）

涂层具有许多“特征”，如孔隙和层状结构，另一方面，“硬-韧”复合材料常用于喷涂，因此，必须更明确材料的选择原则。Kulu 和 Pihl（2002）尝试着探讨了一下这些原则。他们推荐以下规则适合用于耐冲蚀磨损涂层：

- 最小的孔隙率，应该采高速喷涂方法，并保证孔隙率低于 3%。
- 最佳的涂层硬度，硬度取决于冲蚀的条件。在小冲击角，硬度应该很高，实际上要高于冲蚀粒子的硬度。在较高的冲击角时，应该优化涂层的硬度。
- 优化的显微结构，在“倾斜撞击”，金属陶瓷结构似乎最理想。在“垂直撞击”，弥散强化金属或带类似基体的复合涂层。
- 磨粒的硬度，如果冲蚀粒子的硬度低于涂层的硬度，耐冲蚀磨损性能是有保障的。

（1）陶瓷和复合涂层 以金属和/或合金为基体，含碳化钨和碳化铬强化的复合涂层以及 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 陶瓷涂层进行了耐冲蚀磨损性能的研究，图 8-18 显示了所选择测试涂层的

耐冲蚀磨损性能，测试结果用涂层的质量或体积相对于冲蚀粒子的质量来表示。

WC是用于室温下金属基耐磨复合涂层的增强相（表8-18中的1、3和5）。选择基体相要取决于具体的冲蚀条件。泥沙冲蚀（流体冲蚀）时，基体应具有好的耐液体腐蚀的性能。如CoCr合金比Co合金具有更高的腐蚀电位，并被证实具有更好的抗流体冲蚀性能（Arsenault等人，1998）。对于高温冲蚀，复合涂层中采用碳化铬作增强相会更实用（表8-18中4）。复合涂层的冲蚀机理更接近脆性机制，而不是韧性机制，在90°冲蚀角时的磨损高于低角度时的磨损性能（见表8-18中3和4）。相对于喷涂态涂层，喷涂后处理如退火（见表8-18中4）或激光处理（见表8-18中5和Bardal等人，1995）可密封涂层并提高涂层的耐冲蚀磨损性能。

表8-18 使用不同喷涂方法制备的陶瓷和复合涂层的耐冲蚀磨损性能

序号	参考文献	涂层			冲蚀磨损					备注
		化学成分（质量分数,%）	后处理	显微硬度	冲蚀颗粒	平均尺寸/μm	冲蚀速度/(m/s)	温度(K)/冲蚀角(°)	磨损量	
高速火焰喷涂										
1	Karimi 等人，1995	WC + 14CoCr	无	1269	含水砂粒	120	90	室温/小	55min 测试后 1.4mm³	在所测试5个试样中性能最佳
2	Yoshida 等人，2002	Cr_3C_2 + 20NiCr	无	808	带尖角的氧化铝；带尖角的石英	40；3	42	室温/15	89mg	在所测试3个试样中性能最佳
3	Arsenault 等人，1998	WC + 36Ni + 8Cr + 6Co + 2Fe	无	大约1000	空气携带氧化铝	50	84	室温/20；90	18mm³/kg 20mm³/kg	在所测试10个试样中性能最佳
爆炸喷涂										
4	Tucker 和 Ashari，1998	Cr_3C_2 + NiCoCrAlY	823K 回火72h	—	空气携带铬铁矿	70	305	823/90；30	0.6；0.3	在所测试5个试样中性能最佳
大气等离子喷涂										
5	Guo 等人，1995	WC + 17Co	激光重熔	—	空气携带石英	+150 小于80	70	室温/30	0.9×10^{-4}g/g	激光重熔后性能提高
6	Li 等人，2006	Al_2O_3	无	—	多角氧化铝	330	63	室温/90	0.25mm³/g	电功率 P = 31.5kW

对等离子喷涂氧化铝和氧化铬陶瓷涂层进行的耐冲蚀磨损测试（表8-18中6和Karimi等人，1995），结果发现，氧化铝喷涂层的冲蚀是由于涂层颗粒的层间裂纹，使得涂层表面的扁平颗粒的“剥落”造成。

Gudmundsson等（1988）将Al_2O_3增强相与不同比例的CoNi基合金（成分（质量分数）为：Co+34Ni+22Cr+7.7Al+0.7Y）进行混合，用真空等离子喷涂制备涂层，并测试了涂层在970K耐“飞灰”冲蚀磨损的性能。结果表明，性能最佳的复合涂层中包含40%～60%的增强体。Wang等（1992）的研究结果强调了增强相与基体弹性模量匹配的重要性。事实上，硬度相对较低的碳化铌的弹性模量与CoCr合金相近，这有可能获得具有优异耐高温冲蚀性能的颗粒增强复合涂层㊀。

（2）金属和合金的涂层　电弧喷涂镍、钴和铁基合金涂层是最常用的耐冲蚀磨损涂层。这些合金涂层的耐磨损性能低于陶瓷或复合涂层，特别是在低冲蚀角度的情况下。此类合金电弧喷涂层的成分（质量分数）举例如下：

- Ni+17%W+15%Cr+4%Si+3.5%Fe+3%B+0.8%C和Co+24%Cr+8.8%Ni+4.8%Mo+2.9%Fe+2%W+0.06%C，Arsenault等（1997）选用氧化铝为冲蚀颗粒，研究了涂层的耐泥沙流体冲蚀性能。
- Fe+28%Cr+5%Ni+3.5%B+2.5%Mn，Yoshida等（2002）选用带棱角氧化铝为冲蚀颗粒，测试了涂层在低冲蚀角和高温（773和973K）下的冲蚀性能。
- Fe+25%Cr+3%B+2%Si，Wang（1997）测试了涂层在高温下耐煤灰冲蚀（573和723K）性能。

5. 其他类型的磨损

（1）微动磨损　采用氧化物、碳化物和氮化物颗粒增强的钴基合金已被用于耐微动磨损涂层，此外被测试的还有镍基和钴基的可磨耗涂层，可磨耗涂层即涂层不断地被磨损至所需要的状态，并且与对磨面保持紧密接触。

Wolfla和Tucker（1978）采用爆炸喷涂制备氧化物（Al_2O_3和Cr_2O_3）颗粒增强的钴基复合涂层，测试了涂层在高温（600到1366K）下的微动磨损（载荷7MPa，8mm振幅25周期）性能。当复合涂层的成分为（质量分数）Co+30%Cr+10%Ta+1Y的钴基合金与体积分数为10%的Al_2O_3增强体时，具有最好的综合耐磨性能（包括热腐蚀和微动磨损）。Beczkowiak（1991）推荐一种NiCrSiB基自熔合金与Mo添加剂的混合粉末，用火焰喷涂后重熔，制备的涂层可用于耐微动磨损。

De Bonte等（1993）采用团聚造粒的方法发现了下述两种成分的复合粉末，用等离子喷涂所得到的涂层具有很好的耐微动磨损性能：

- $ZrN+50(Cr_2O_3+3TiO_2+SiO_2)$；
- $B_4C+70(Cr_2O_3+40TiO_2)$。

Li等（1998a）用氩气气氛等离子喷涂制备了成分（质量分数）为Co+(31～33)%Ni+(20～22)%Cr+(7～9)%Al的镍合金涂层。在微振动条件下（载荷为通常的$F=100～700N$，振幅20～100μm，频率为5Hz）测试了涂层的耐微动磨损性能，结果表明，微振动导致的再结晶使涂层的表面比初始状态更硬。这种相变发生在较低的温度下。

㊀ 磨损测试选用SiO_2冲蚀颗粒，测试条件为温度为573 K和723K，冲蚀角30°和90°。

(2) 气蚀磨损 空泡指的是压力的波动引起气泡形成和迅速破裂的过程。当液体的静态压力低于流体的蒸汽压或者低于液体中溶解气体的分压时，就会形成气泡。当流体的压力再次增加时，气泡会“爆炸”，气泡的坍塌能够产生约为100MPa的压力（Schwetzk和Kreye，1996）。

涂层气蚀的过程可以分下述几个阶段（图8-22）。

- 孕育期，材料变硬，并形成显微裂纹；
- 裂纹扩展，材料开始脱落；
- 稳定的磨损；
- 流体流动条件的变化导致磨损减小。

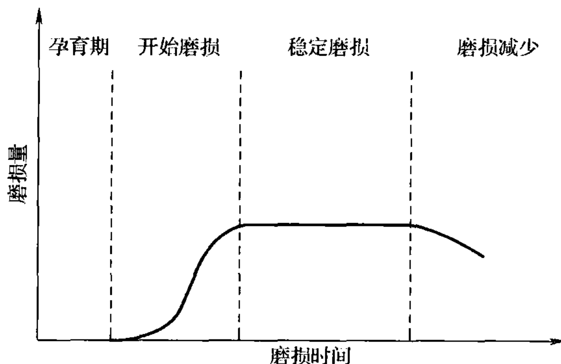


图8-22 气蚀磨损与磨损温度的关系
(Schwetzke和Kreye，1996)

经R. Schwetzke和H. Kreye，1996，*ASM International*许可转载，1996，'Cavitation erasure of HVOF coatings'，in *Thermal Spray*: Practical Solutions for Engineering Problems，C. C. Berndt (Ed.)，ASM International，MaterialsPark，OH，USA，pp. 153-158

表8-19为测试的一些耐气蚀磨损涂层的数据。一种钴基合金，即司太立合金，通常被用来做耐气蚀的涂层材料，涂层用高速火焰喷涂（表8-19中的1）或真空等离子喷涂（表8-19中的5和6）。司太立合金涂层在气蚀过程中是最可能出现加工硬化的，气蚀后的硬度比之前高很多。Kreye等（1998）推荐了其他几种用于高速火焰喷涂的材料，其耐气蚀磨损性能优于316L块体不锈钢。

表8-19 不同喷涂方法制备的涂层的耐气蚀磨损性能

序号	参考文献	涂层			气蚀磨损		备注
		化学成分（质量分数，%）	后处理	显微硬度	磨损速率	测试方法	
高速火焰喷涂							
1	Kumar等，1997	Stellite 6™ Co+29Cr+4.4W+1.5Si+1.15C	釉化封孔	—	11.7	浸入压力27.6MPa下的气蚀气流	堆焊308不锈钢涂层磨损量小3.6倍
2	Schwetzke和Krege，1996	Cr_2O_3	—	1210	2.9	振动气蚀（ASTM G32）	—
3		Cr_3C_2+25NiCr		1220	3.8		
4		NiCrFeSiB，60系列		674	4.4		
真空等离子喷涂							
5	Adachi等，2001	Stellite 6™ Co+29Cr+4.4W+1.5Si+1.15C	—	586	4.2	振动气蚀（ASTM G32）	气蚀后显微硬度714HV
6			热处理	610	4.9		气蚀后显微硬度773HV

- NiCrSiB 合金（也可见表8-19 中的4）；
- WC +17% Co；
- Cr_3C_2 +25% NiCr（也可见表8-19 中的3）。

大气等离子喷涂涂层的比高能量的高速火焰喷涂或真空等离子喷涂涂层的耐气蚀磨损性能差很多。此外，喷后热处理可提高涂层的耐气蚀磨损性能（表8-19 中的1 和6）。

（3）冲击磨损　耐冲击磨损涂层必须具有一定的韧性。Föhl 等（1988）测试了火焰喷涂后重熔的 NiCrSiB 自熔合金涂层的耐冲击磨损㊀性能。涂层的耐磨损性能比块体的100Cr6H 钢低4 个数量级。涂层的气孔有益于提高涂层的耐冲击磨损性能。因此，大气等离子喷涂制备的疏松氧化物涂层比真空等离子弧喷涂制备的致密涂层具有更好的抗冲击磨损性能（Takeuchi et. al.，1991）。这些作者发现改进的 Al_2O_3 +40% TiO_2混合粉末具有最好的耐冲击磨损性能㊁。采用传统的团聚烧结粉末法制备的成分为 WC +20% Cr_2C_3 +(7 ~10)% Ni 合金与雾化制备粉末的 Ni 或 Ni +20% Cr 合金混合，用高速火焰喷涂技术进行喷涂，涂层在冲击测试机上用钢球（直径9.5mm，质量为3.3g）从离涂层1m 高处落下进行冲击试验。使用混合粉末制备的涂层在失效前能够抵抗60 次的冲击，而普通的WC +12% Co 涂层仅能抵抗20 次的冲击。耐冲击性能的提高是由于金属陶瓷涂层中金属组分的韧性。

8.3 热物理性能

本节所讨论的热物理性能如下：

- 热导率及与之紧密相关的热扩散率；
- 比热容；
- 热胀系数；
- 辐射率；
- 耐热冲击性能，也就是脆性材料对温度急剧变化的抵抗力。

热导率及热扩散率的测试主要是考虑隔热氧化物陶瓷的应用，如热障涂层。同样，对连接层的热导率和热扩散率的测量，涂层间的热阻，也与这些涂层的应用有关。热导率为材料传导能量的能力，是比热扩散率更重要的一个材料基本性能。这就是只有在无法得到热导率的数据时才使用热扩散率的原因。

依据第7 章式（7.18）所示，比热容的测量使通过热扩散率和密度数据得到的热导率成为可能。另一方面，依据 Kopp-Neumann（柯普-诺埃曼）㊂定律，可以用 c_p的测试来表征喷涂金属或合金的氧化物，这对于当氧化物的含量低于 X-射线衍射所需的数量时特别有效。

热胀系数可以用来计算热导率。另一方面，热胀系数和弹性模量是决定涂层在喷涂过程中产生的冷却、淬火应力的性能参数（见第6 章，公式（6.18））。为了使高温应用的涂层

㊀ 每一个测试周期，用质量为3kg 的金属以1.5J 的动能冲击涂层。

㊁ 每一个测试周期，用一个落下的钢球（直径为40mm）冲击涂层表面。

㊂ 柯普-诺埃曼法则是合金的比热容等于其组元的比热乘以他们原子分数之和。

保持较低的热应力，高温下连接层的热膨胀系数应在基体的热膨胀系数与盖面层的热胀系数之间⊖，这可以通过喷涂含有基体（或结合涂层）与表面涂层材料的复合材料来取得。需要特别强调的是，由于涂层为层片状组织，热胀系数是各向异性的。

涂层的发射率在非接触测温时有用，此外，当涂层与周围环境进行热辐射传导，比如在高温下，发射率起着非常重要的作用。

耐热冲击性能决定了涂层受到周期性的和/或突然温度变化时的行为。

8.3.1 热导率及热扩散率

1. 氧化物

在热喷涂的氧化物中，ZrO_2的热物理性能被测试最多。目的是将其应用于高温热障涂层的表面层。由于ZrO_2随温度的变化会发生相变（见第6章，图6-22），所以不得不采用Y_2O_3或其他氧化物来稳定。

（1）Y_2O_3稳定ZrO_2　这是研究得最多的氧化物，有大量的实验数据可用。在这种情况下，热喷涂ZrO_2涂层热导率取决于涂层的组织，尤其是下述因素：

- 孔隙率，高温测量烧结会降低孔隙率；
- 相成分（单斜相，可相变及不可相变的四方相，立方相）；
- 晶粒尺寸；
- 显微结构的缺陷的尺寸和形态，例如空隙和裂纹，这些取决于喷涂的条件，特别是涂层的厚度。

在测量2mm厚的ZrO_2-8% Y_2O_3涂层的热扩散率时，最高温度达1500K，Schwingel等人观察到了烧结效应（Schwingel等人，1998）。缺陷的数量，例如，横向和纵向裂纹或气孔，对于厚涂层中尤为重要。在加热过程中测得的热扩散率值小于在冷却中测得的值。在第二轮测量时这种差异会减小，此时热扩散率变得接近于第一轮冷却过程中的值。Y_2O_3稳定ZrO_2涂层的热传导模型，是建立在假设空隙和裂纹都充满气体的前提下，参见第7章，式（7.17）。图8-23给出了不同的研究者测试的Y_2O_3稳定ZrO_2涂层的热导率，涂层的具体描述见表8-20。

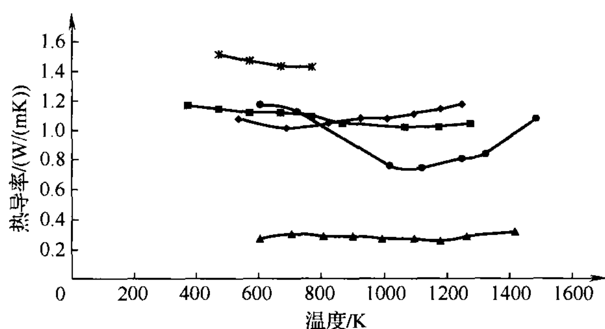


图8-23　大气等离子弧喷涂的热导率与温度关系曲线
◆—7.25% Y_2O_3稳定的ZrO_2涂层　●—8% Y_2O_3稳定的ZrO_2涂层　▲—20% Y_2O_3稳定的ZrO_2涂层　■—7% Y_2O_3稳定的ZrO_2涂层　*—7%～8% Y_2O_3稳定的ZrO_2涂层在压力为0.1MPa氮气下

热导率曲线的形状表明，在温度低于1000～1100K时，热导率呈与温度成反比的声子传导机制（Pawlowski和Fauchais，1992）。在高温下，热导率随着温度升高而增加，这可能由于光子传导机制导致热导率与温度T^3之间呈正比，另一方面，也可能与测量中试样的烧

⊖　更为准确地说，应该包括喷涂态涂层的应力状态，如Kokini和Takeuchi（1994）的研究。

结作用有关。因此，Y_2O_3的“数量效应”，以及致密的烧结 ZrO_2（96% ~98% 的理论密度）中氧化钇相的“数量效应”，在温度从 300 ~ 1400K 的范围内，对热导率的影响如下（Raghavan 等，1998）：

- 纯 ZrO_2结构是单斜晶的，涂层的热导率从 6 降低到 3.5W/(mK)；
- 5.8% Y_2O_3稳定的 ZrO_2结构是立方相，涂层的热导率几乎是常数，等于 2.7 ~2.8W/(mK)；
- 8% Y_2O_3稳定的 ZrO_2结构是立方相（占 77%）和单斜相（23%），涂层的热导率略有升高从 2 升高至 2.2W/(mK)；
- 15% Y_2O_3稳定的 ZrO_2结构是立方相，涂层的热导率与含 8% Y_2O_3稳定的 ZrO_2相当。

由于颗粒的快速冷却（见第 6 章，6.3.1 节），热喷涂涂层中的结晶相与烧结试样不同，但是涂层的热导率值却与涂层中氧化钇含量有类似的关系。

喷涂 Y_2O_3稳定 ZrO_2涂层的热导率比致密材料的热导率低很多，造成这种差别的原因在于涂层中有大量孔隙。涂层的孔隙可以分为以下几类（见第 6 章，图 6-32）：

- 大气等离子喷涂涂层中的横向及纵向大裂纹（见第 6 章，图 6-16）；
- 液料等离子喷涂涂层中的球状或盘状空隙。

表 8-20 在真空和氮气下采用不同方法喷涂 Y_2O_3稳定的 ZrO_2涂层的热导率（也可见图 8-23）

序号	参考文献	涂层				备注	测试方法
		化学成分（质量分数,%）	孔隙率（%）	密度/（kg/m³）	相成分		
大气等离子喷涂							
1	Pawlowski 等人，1995	$ZrO_2+7.25Y_2O_3$	—	5550	立方相和不可相变立方相	—	真空内激光 - 闪光法测量热扩散率，密度和热膨胀系数
2		$ZrO_2+8Y_2O_3$	14	5190	立方相，少量单斜相	—	
3	Pawlowski 等人，1985	$ZrO_2+20Y_2O_3$	20	4700	立方	—	
4	Mogro-Campero 等人，1997	$ZrO_2+(7-8)Y_2O_3$	12	5330	—	垂直和水平裂纹	同上，但测量在 $p=0.1MPa$ 氮气压力下
液料喷涂							
5	Jadhav 等人，2006	$ZrO_2+8Y_2O_3$	15	5160	—	制备涂层中含有球形和圆盘形孔隙	如上，在真空中

在正常（和较高）压力下，如果孔隙中含有气体，它的热导率对涂层整体的热导率有贡献，关于这种贡献见第 7 章中的公式 7.17，Mogro-Campero 等人（1997）用数据（图 8-23）成功证实了这种作用。晶粒尺寸大于 50nm 时，它并不能影响 Y_2O_3稳定的 ZrO_2涂层的热导率（Raghavan 等，1998），此时，气孔率起着很重要的作用。Jadhav 等人（2006）对涂层组织进行数字化建模，同时考虑的球状和盘状空隙，对液料等离子喷涂氧化钇稳定氧化锆涂层的热导率进行了准确的预测，如图 8-23 所示。对等离子喷涂涂层进行激光后处理，

会产生纵向孔隙并使涂层变致密（见第4章，图4-14）。激光重熔⊖7YSZ涂层的热导率比喷涂态的涂层低15%（Antou等，2006）。

（2）其他氧化物稳定的ZrO_2 另外两种氧化钙稳定ZrO_2涂层的热导率如图8-24所示，测试试样的具体条件见表8-21。

表8-21 在真空和氮气下对用不同方法喷涂的不同氧化物稳定ZrO_2涂层的热导率和热扩散率的测量（也可见图8-24～图8-26）

序号	参考文献	涂层				备注	测试方法
		化学成分（质量分数，%）	孔隙率（%）	密度/（kg/m^3）	相成分		
大气等离子喷涂							
1	Pawlowski等，1985	ZrO_2 +7.25CaO	—	5120	主要立方相，少量单斜	图8-24	真空内激光-闪光法测量热扩散率，密度和热膨胀系数
2	Wilkes和Lagedrost	ZrO_2 +4.8CaO	—	4420	—	—	
3	Desplanches，1988	ZrO_2 +24MgO	7.6（开孔）	5010	主要立方相，微量单斜，氧化镁	图8-25	
4	Daniault，1981	$ZrSiO_4$	—	—	—	—	—
5	Rudajevova，1993	ZrO_2 +25CeO_2	—	—	四方相	图8-26；试样表面打磨影响热扩散率	—
火焰棒材喷涂							
6	Boganov等，1965	$ZrSiO_4$	—	3440	—	图8-25	自制设备

热导率计算所使用的热扩散率在冷却时的值要大于加热时的值。正如前面的讨论，这种作用可能是由于测试过程中试样的烧结作用，同时也可能是由于喷涂过程中CaO损失而导致ZrO_2的不稳定（Pawlowski等人，1984）。CaO相对于ZrO_2更易熔化，在等离子射流中可能优先蒸发。热扩散率和热导率曲线的形状表明了声子-传导机制。图8-25显示了用MgO稳定氧化锆，以及一种ZrO_2与SiO_2的复合涂层的热导率。

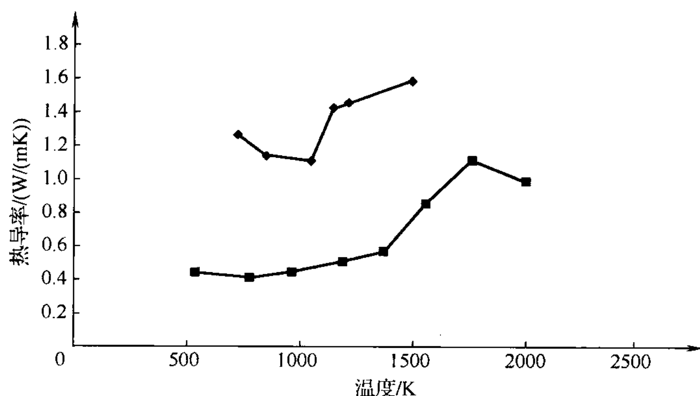


图8-24 大气等离子喷涂4.6% CaO稳定ZrO_2（■）和7.5% CaO（◆）稳定ZrO_2涂层热导率与温度的关系

⊖ 这个工艺是原位激光重熔，也就是等离子喷涂和激光处理同时进行。

火焰棒材喷涂的 $ZrSiO_4$（图8-25）涂层的热导率非常低，这与喷涂的工艺有关。涂层的密度低，粉末颗粒可能没有充分熔化，这导致了层状结构的层间结合很差。图8-26为 CeO_2 稳定 ZrO_2 涂层的热扩散率。

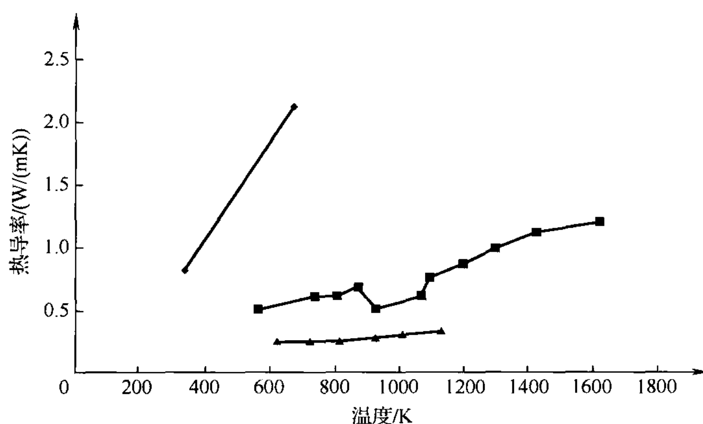


图8-25 不同涂层得热导率与温度的关系

◆—空气等离子喷涂24% MgO稳定的 ZrO_2 涂层

■—空气等离子喷涂 $ZrSiO_4$ 涂层 ▲—火焰喷涂 $ZrSiO_4$ 涂层

CeO_2 稳定 ZrO_2 涂层与 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 涂层的热扩散率非常接近（Rudajevova，1993）。含量高于20% CeO_2 稳定的涂层CeSZ相结构为准稳态的立方相，与YSZ涂层中的t′相相似。Rudajevova认为，CeSZ与YSZ相比，在红外辐射范围内更为透明。

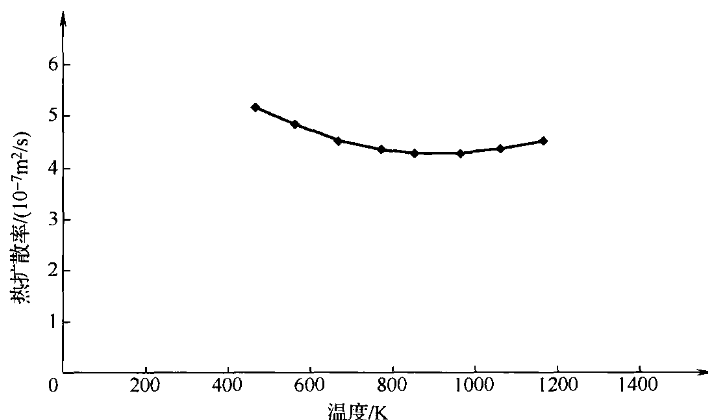


图8-26 大气等离子喷涂25% CeO_2 稳定 ZrO_2 涂层热扩散率与温度的关系

（关于试样的更多信息见表8-21）

（3）其他氧化物 图8-27为热喷涂 Al_2O_3 稳定 ZrO_2 涂层的热导率，测试的具体条件见表8-22。Fiedler（1984）发现 α-Al_2O_3 涂层的热导率为 $\lambda=27W/(mK)$，大约比 γ-Al_2O_3 涂层的10倍还高。对工艺进行正确的优化可使粒子很好地熔化，形成 γ-Al_2O_3 相或其他亚稳相（δ，θ）。可以采用下述方法在涂层中获得大量的 α-Al_2O_3 相：

- 喷涂前将基体预热至 γ 向 α 的转变温度以上；
- 喷涂后退火。

Mackay和Muller（1967）发现热喷涂 Al_2O_3 涂层具有高的热导率，如图8-27所示，这可以用涂层中所形成的 α-Al_2O_3 相来解释（他们没有进行任何的XRD分析测试）。

图8-28为等离子喷涂 Cr_2O_3 涂层的热扩散率，关于测试的具体描述见表8-22。

Cr_2O_3 具有高的热导率，这对于这种氧化物涂层在许多机械中应用都是非常需要的。实际上，当涂层为良导体时，摩擦产生的能量更容易“导出”。另外，测试了医用生物领域应

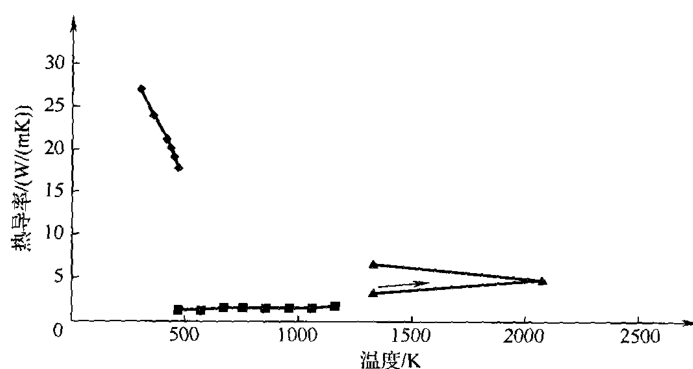


图 8-27 大气等离子喷涂和火焰喷涂 Al_2O_3涂层热导率与温度的关系

◆—Mackay 和 Muller，1967 ■—Buzovkina 等人，1972 ▲—Wilkes 和 Lagedrost，1973

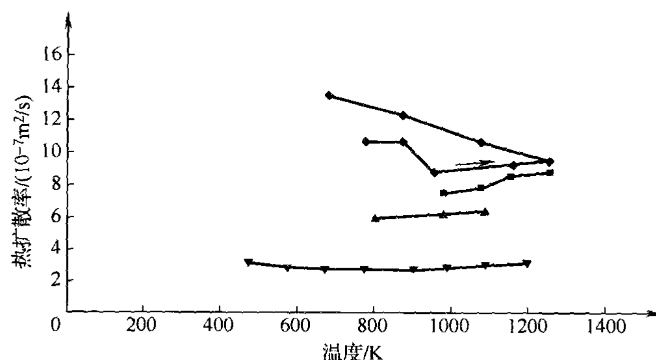


图 8-28 大气等离子喷涂 Cr_2O_3和硅酸钙涂层的热扩散率与涂层温度的关系

◆—Cr_2O_3涂层（Tronche，1986） ■—Cr_2O_3涂层（Chuanxian 等人，1984）

▲—Cr_2O_3涂层（Chuanxian 和 Bingtan，1988） ▼—硅酸钙涂层（Liu 和 Ding，2002）

用的硅灰石涂层的性能，因为它的热物理性能在控制涂层中的热应力和残余应力非常重要。

表 8-22 大气等离子弧喷涂 Al_2O_3涂层的热导率，Cr_2O_3涂层和硅酸钙涂层的热扩散率

序号	参考文献	涂层				备注	测试方法
		化学成分（质量分数，%）	孔隙率（%）	密度/（kg/m^3）	物相		
大气等离子弧喷涂							
1	Mackay 和 Muller，1967	96 Al_2O_3	—	3400	—	285K 时电阻率为 10^{12} Ωcm	自制设备
2	Buzovkina 等，1972	高纯度 Al_2O_3	13.3	—	γ- Al_2O_3	—	
3	Wilkes 和 Lagedrost，1973	99.67 Al_2O_3	—	3350	—	—	在 H_2（p =3.55MPa）环境下激光-闪光法测量热扩散率，密度和热膨胀系数真空内激光-闪光法测量
4	Tronche，1986	Cr_2O_3	2	—	—	1400HV2	热扩散率，密度和热膨胀系数

（续）

序号	参考文献	涂层				备注	测试方法
		化学成分（质量分数,%）	孔隙率（%）	密度/（kg/m^3）	物相		
大气等离子弧喷涂							
5	Chuanxian 和 Bingtan，1988	Cr_2O_3	5~8	4400~4700	—	900~1100HV2	—
6	Chuanxian 等人 1984	Cr_2O_3	—	—	—	900~1100HV2	
7	Liu 和 Ding，2002	硅灰石，$CaSiO_4$	—	—	硅灰石，氧化钙，鳞石英	喷涂于 Ti6Al4V 基材上，用于生物医用领域	—

2. 金属和合金

等离子喷涂 Mo 涂层的热导率如图 8-29 所示，具体有关试样制备的情况见表 8-23。

Brandt 等人（1979）发现 Mo 涂层的热导率在 λ = 10 ~ 20W/(mK) 之间，但是 Wilkes 和 Lagedrost（1973）认为 Mo 涂层的热导率在 λ = 18 ~ 22W/(mK) 之间。Brandt 和他的同事们所测试的材料在热扩散测试过程中被致密化。Mo 涂层热导率的差别可能来源于所使用试样的氧化程度不同。Boire-Lavigne 等人（1995）测试了室温下 W 涂层的热扩散率。大气等离子喷涂涂层的热扩散率值为 $a=34\times10^{-7}m^2/s$，而在氩气气氛下等离子喷涂涂层的热扩散率值为 $a=88\times10^{-7}m^2/s$。涂层热扩散率的差别在于氩气环境下等离子喷涂涂层的扁平粒子间结合较好。

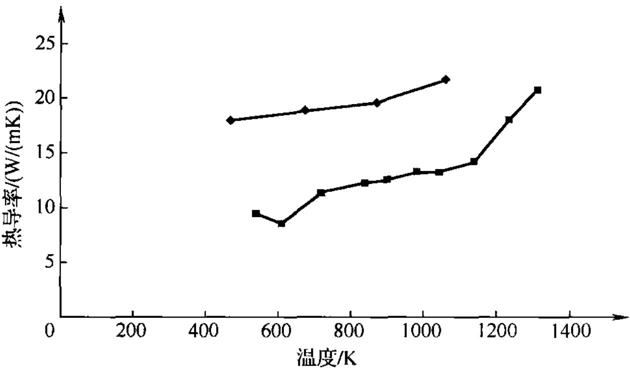


图 8-29 大气等离子弧喷涂 Mo 涂层的热导率与涂层温度的关系

◆—Wilkes 和 Lagedrost，1986 ■—Brandt 等人，1979

表 8-23 空气等离子喷涂 Mo 涂层的热导率

序号	参考文献	涂层			备注	测试方法
		化学成分（质量分数,%）	密度/（kg/m^3）	物相		
1	Brandt 等人，1979	Mo	7900	Mo	喷距长，造成大量未熔颗粒和氧化	真空中调制梁方法测量热扩散率，潜热，密度与热膨胀系数
2	Wilkes 和 Lagedrost，1973		7710			真空中激光-闪光法测量热扩散率，潜热，密度与热膨胀系数

等离子喷涂自粘接NiAl涂层的热导率如图8-30所示，真空等离子喷涂涂层的热导率比大气中喷涂涂层的热导率高2~3倍。

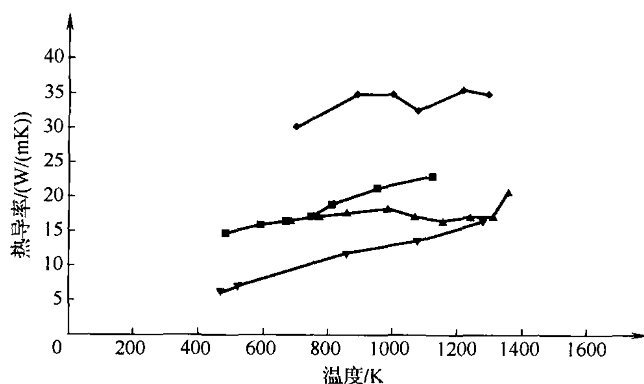


图8-30 大气等离子喷涂（APS）和真空等离子喷涂（VPS）NiAl涂层的热导率与温度之间的关系
◆—VPS（Brandt等，1986） ■—APS（Daniault，1981）
▲—APS（Brandt等，1986） ▼—APS（Wilkes和Lagedrost，1973）

上述热导率的差异源于大气等离子喷涂过程中的氧化。如表8-24所示，真空等离子弧喷涂NiAl涂层的密度大于空气等离子喷涂的涂层。真空等离子喷涂的涂层非常均匀致密，没有任何的空隙（见图8-8c）。

表8-24 使用不同方法喷涂NiAl涂层的热导率

序号	参考文献	涂层			备注	测试方法
		化学成分（质量分数,%）	密度/(kg/m^3)	物相		
大气等离子喷涂						
1	Daniault，1981	Ni+5Al	—	—	—	—
2	Brandt等，1986		7200	Ni-立方相		真空中激光-闪光法测量热扩散率，潜热，密度与热膨胀系数
3	Wikes和Lagedrost，1973		7400	—	—	
真空等离子弧喷涂						
4	Brandt等，1986	Ni+5Al+0.3Fe	7800	Ni-立方相	显微组织见图8-8c	真空中激光-闪光法测量热扩散率，潜热，密度与热膨胀系数

一些NiCr基合金涂层的热导率如图8-31所示，测试试样进一步的具体情况见表8-25。

对涂层的热导率的一个重要影响还有喷涂的气氛。真空等离子喷涂NiCr涂层的热导率大约比大气等离子喷涂涂层高3倍多。这里举一个例子，大气等离子喷涂NiCrAl涂层的显微组织见图8-8b。涂层中的扁平粒子结合很差，表明颗粒在等离子焰流中飞行过程中发生

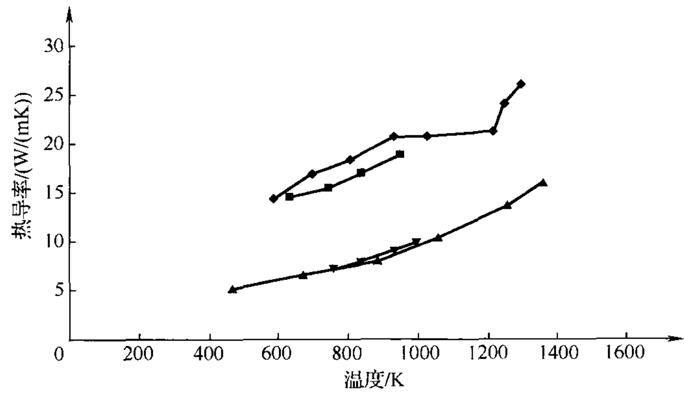


图 8-31 大气等离子喷涂（APS）和真空等离子弧喷涂（VPS）NiCr 基涂层的热导率与温度之间的关系
◆—NiCr 涂层，VPS ■—NiCoCrAlY 涂层，VPS ▲—NiCr 涂层，APS ▼—NiCoCrAl 涂层，APS

了氧化。涂层的热导率会随着温度的升高而提高。在这个温度范围，电导率与温度没有关系（见第 7 章，7.3.2 节），所以热导率的这种变化可能与涂层的致密化及测试时涂层中晶粒尺寸增大有关。

表 8-25 使用不同方法喷涂 NiCr 涂层的热导率

序号	参考文献	涂层			备注	测试方法
		化学成分（质量分数，%）	密度（kg/m^3）	物相		
大气等离子喷涂						
1	Brandt 等人，1986	Ni + 19Cr + 5.6Al	7700	Ni-立方相	显微组织见图 8-8c	真空中激光-闪光法测量热扩散率，潜热，密度与热膨胀系数
2	Wikes 和 Lagedrost，1973	Ni + 24.6Cr + 0.6Si	6800	—	—	
真空等离子喷涂						
3	Brandt 等人，1986	Ni + 19.2Cr + 0.4Fe	7700	Ni-立方相	显微组织见图 8-8c	真空中激光-闪光法测量热扩散率，潜热，密度与热膨胀系数
4	Wikes 和 Lagedrost，1973	Ni + 36Co + 21Cr + 8.8Al + 1Y + 0.9Si	7200	Ni-立方 Cr-立方 Co-立方		

3. 复合涂层和双层涂层

为了减小热应力，颗粒增强复合涂层的热胀系数和弹性模量应在陶瓷表面涂层和粘接涂层之间。复合涂层通常含有来自陶瓷面层的陶瓷和来自粘接涂层的合金（或金属）。典型的成分配比是，一个组份占 25%，50% 或 75%，而另外一个组分剩下的。Mo 与 CaO 稳定 ZrO_2 陶瓷的复合涂层（其成分配比分为 25/75 和 75/25），以及 NiAl 和 ZrO_2（成分为 50/50）陶瓷涂层的热导率如图 8-32 所示，试样的具体情况见表 8-26。

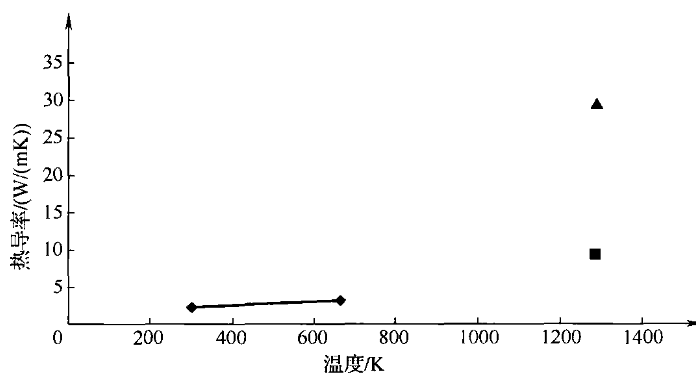


图 8-32 金属陶瓷涂层的热导率与温度之间的关系

◆—50% NiAl 和 50% MgSZ 涂层 ■—25% Mo 和 75% CaSZ ▲—75% Mo 和 25% CaSZ

表 8-26 大气等离子喷涂涂复合涂层的热导率、接触热阻与温度的关系

序号	参考文献	涂层				备注	测试方法
		化学成分（质量分数,%）	孔隙率（%）	密度/(kg/m^3)	物相		
1	Wikes 和 Lagedrost，1973	Mo + 25(ZrO_2 +5CaO)	4.1	—	—	图 8-32	在 H_2 (p =3.5MPa) 环境下激光-闪光法测量热扩散率，潜热，密度与热膨胀系数
2		Mo + 75(ZrO_2 + 5CaO)	16.2	7360	—		在 H_2 (p =3.5MPa) 环境下激光-闪光法测量热扩散率，潜热，密度与热膨胀系数
3	Daniault，1981	(Ni +5Al) + 50(ZrO_2 +24MgO)	—	—	—	—	—
4	Gitzhofer 等，1985	Mo/ZrO_2 +8Y_2O_3	8 ~ 9	7900/5600	t′	图 8-33	真空中激光闪光法
5		(Ni +5Al +0.3Fe)/ ZrO_2 +7 Y_2O_3	9 ~ 10	7200/5600	—		

热障涂层的一种可能的设计就是所熟知的双层涂层体系，由 ZrO_2 表面涂层和成分为合金的结合层组成。来自燃气轮机的热量从盖面涂层的表面向基体的流动在双层涂层中结合处会受到阻碍，描述这种阻碍作用的参数是接触热阻。两种双层涂层，即 Mo 与 YSZ 和 NiAl 与 YSZ 涂层的界面接触热阻，如图 8-33 所示。

界面热阻随着温度的变化而变化。Wilkes 和 Lagedrost（1973）发现钢与 Mo 涂层之间接触的热阻值在 $2\times10^{-6}\sim5\times10^{-6}m^2K/W$ 之间，而图 8-33 所示的数据比这个值大约高两个数量级，这个结果可能因为在双层体系中两个涂层界面的接触总面积要小于金属涂层与基体的接触面积。相似的，两涂层间的结合力必然小于涂层与基体的接触面积。Gitzhofer 等人（1985）根据这个想法，试图找出接触热阻以及涂层与基体的结合强度的关系。

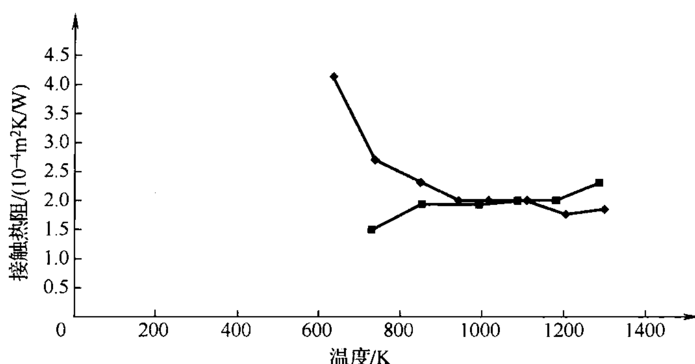


图 8-33 双层涂层体系中的接触热阻与温度的关系

◆—Mo 和 8YSZ ■—NiAl 和 7YSZ。关于测试试样的更多信息见表 8-26

8.3.2 比热容

比热容是材料的一个基本性能，它取决于材料的化学成分。涂层的比热容并不取决于涂层结构的其他因素，如气孔隙率，粒子间的接触等。c_p的测试能够表明材料初始状态及其加工过程中的相变。例如，大气等离子和真空等离子喷涂 NiAl 涂层的比热如图 8-34 所示，与纯 Ni 的曲线比较，大气等离子和真空等离子喷涂 NiAl 涂层的比热曲线完全不同。真空等离子喷涂涂层在 631K 有一个磁性转变，而大气等离子喷涂的 NiAl 涂层却没有这样的峰值。虽然 XRD 分析未能证实氧化物的存在，但是大气等离子喷涂涂层的比热容变化可能与喷涂过程中的氧化有关。根据 Kopp-Neumann（柯普-诺埃曼）定律计算的喷涂粉末和所制备涂层的比热容数据如表 8-27 所示，说明了：

- 真空等离子喷涂涂层的 c_p 值与初始粉末的值基本一致，在所有温度下的差别不超过 3.6%；
- 大气等离子喷涂涂层的 c_p值在接近磁性转变温度时与初始粉末的值相差了 12%。

因此，真空等离子弧喷涂对所加工的材料没有太大的改变。

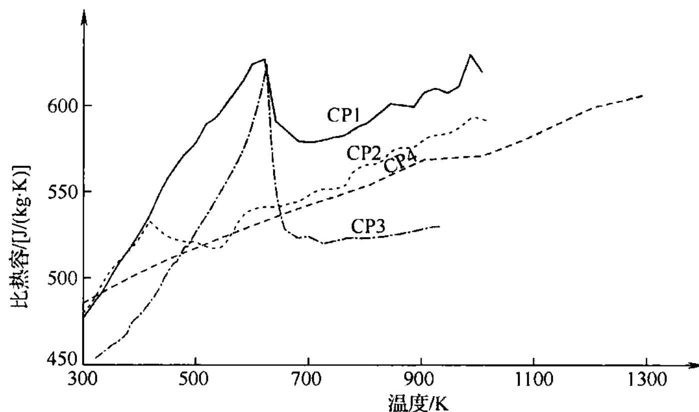


图 8-34 大气等离子喷涂纯镍（CP1）、NiAl 涂层（CP2 和 CP4—表 8-24 中的 2 和 3）和真空等离子喷涂（CP3—表 8-24 中的 4）NiAl 涂层的比热容与温度之间的关系

表 8-27 大气等离子喷涂和真空等离子喷涂 NiAl 涂层对（柯普-诺埃曼）定律的验证

序号	T/K	真空等离子喷涂（CP3）				大气等离子喷涂（CP2）			
		粉末化学成分（质量分数,%）	由粉末计算得出 c_p/(J/(kgK))①	涂层测量得出 c_p/(J/(kgK))	相对差异（%）	粉末化学成分（质量分数,%）	由粉末计算得出 c_p/(J/(kgK))	涂层测量得出 c_p/(J/(kgK))	相对差异（%）
1	373	Ni +5Al +0.3Fe	516.0	517.1	0.22	Ni +5Al	515.8	512.9	-0.56
2	473		555.2	569.4	2.50		557.1	521.3	-6.87
3	573		593.3	615.5	3.60		593.1	529.6	-11.99
4	673		576.5	584.5	1.37		568.3	543.9	-4.48
5	773		576.5	584.5	1.37		575.9	558.5	-3.12
6	873		583.8	598.7	2.49		583.0	574.4	-1.50

①具体数据源自 Touloukian 和 Buyco（1970）。

8.3.3 热胀系数

热胀系数是影响服役涂层完整性的一个重要指标，它会影响下述不同种类的应力：

- 淬火和冷却应力，对于低温下的应用（见第6章，6.2.3节）
- 热应力，在高温的应用，它通常引发裂纹而使涂层开裂。

空隙和片层结构都不会影响热胀系数，热胀系数的大小与块状材料相当（Kuroda 和 Clyne，1991），仅仅是相成分对其有一定影响。另一方面，涂层纵向的热胀系数（平行于涂层表面）与块状材料相当，但是在横向的热胀系数（垂直于涂层表面）有时却异常高。Bernd 与 Herman（1983），Wang 与 Berndt（1991）认为这一现象是由于所测试的涂层的残余应力的释放造成的，应力释放使涂层在横向发生了偏转。最后，通过热胀系数能获得高温（见第 7 章，式（7.22））下涂层的密度，这是计算热导率所需的（见第 7 章，式（7.18））。由于热膨胀系数可能是非线性的，它的值应该在一定范围内给出。

1. 陶瓷

表 8-28 为热喷涂陶瓷涂层的线胀系数结果。通常在热胀系数的测试中，涂层的试样会收缩。在高温测试后，一些涂层的晶体结构发生了变化。例如，8YSZ 涂层在喷涂后结晶为 t′相（见表 8-28 中的 1），在低于 1573K 退火时一直保留有这个相。但在 1670K 退火 100h 后，涂层变得不稳定，t′相在大约 600K 转变为单斜相（Brandon 和 Taylor，1991a）。这种不稳定与涂层热膨胀的显著变化相关。同样，20% CeO_2（或更少）稳定的 ZrO_2合金涂层冷却形成立方相和单斜相，涂层在 1473K 以上温度退火转变为单斜相。这种相变导致了涂层在大约 423K 和 673K 时线胀系数的变化很大（Brandon 和 Taylor，1991b）。这种变化对涂层的完整性是非常有害的，只有用25% CeO_2（或更多）稳定 ZrO_2的涂层才能够在所有的温度下一直含有立方相，并保持线胀系数基本不变。

应用于典型金属基体的线胀系数在 TEC = （15 ~ 18）$\times 10^{-6}$1/K 之间。例如：

- 在温度 T = 300 ~ 1300K 之间，低碳钢的线胀系数 $TEC = 16.6 \times 10^{-6}$1/K；
- 在温度 T = 300 ~ 1300K 之间，镍铬合金（Inconel 600）的线胀系数 $TEC = 16.4 \times 10^{-6}$1/K；
- 在温度 T = 300 ~ 1300K 之间，铝的线胀系数 $TEC = 24.3 \times 10^{-6}$1/K。

表 8-28 使用不同方法热喷涂陶瓷涂层的线胀系数

序号	参考文献	化学成分（质量分数,%）	涂层特征				备注
			物相	纵向热膨胀系数/（10^{-6}1/K）	横向热膨胀系数/（10^{-6}1/K）	温度范围/K	
			大气等离子喷涂				
1	Berndt 和 Herman，1983	$ZrO_2+8Y_2O_3$	t'-主要，少量单斜和立方	9.5	4~20	300~1300	—
2	Rangaswamy 等人，1980	$ZrO_2+20Y_2O_3$	立方	10.6	—		
3	Wang 和 Berndt，1991	Al_2O_3	—	7.6	—		
4	Wang 和 Berndt，1991	Al_2O_3	γ-Al_2O_3	7.0	—		
5	Rangaswamy 等人，1980	TiO_2	—	9.8	—		
6	Tronche 和 Fauchais，1987	Cr_2O_3	—	7.5	—	300~900	
7	Wang 和 Herman，1990	镁橄榄石 $2MgO\cdot SiO_2$	—	11	—	300~1100	
8		尖晶石 $MgO\cdot Al_2O_3$	—	7.7	—		
9	Suzuki 等人，2000	锆石 $ZrO_2\cdot SiO_2$	立方-ZrO_2，$ZrSiO_4$	5.1	—	300~1300	喷涂态
10	Wang 和 Herman，1990	堇青石 $2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$	—	1.7	—	300~1100	—
11	Weaver 等人，2000		印度石/石英/玻璃（非晶态）	1.2/2/4.5	—	—	添加氧化钛后热胀系数增加
12	Tronche 和 Fauchais，1987	WC+20Co	—	7.4	—	300~900	—
			大气等离子喷涂（水冷喷枪）				
13	Rudajevova，1994	锆石，$ZrO_2\cdot SiO_2$	主要立方 ZrO_2，少量单斜 ZrO_2	6.4~6.8	—	473~973	喷涂态
			真空等离子喷涂				
14	Suzuki 等人，2000	锆石，$ZrO_2\cdot SiO_2$	主要立方 ZrO_2，少量单斜 ZrO_2 和 $ZrSiO_4$	5.5	—	300~1300	喷距 125mm，基体温度 1473K

当把堇青石喷涂到铝合金基体上，陶瓷涂层与金属基体间线胀系数的差别可能高达 $\Delta TEC = 22.6\times10^{-6}1/K$（见表8-28中的10）。这样大的差别会使涂层产生残余应力（喷涂过程中）和热应力（服役中）。这些应力的释放导致了涂层从基体上脱落，这就是使用连接层或使用含有盖面层及连接层粒子的复合层的原因。

2. 金属和合金

热喷涂金属和各种合金涂层的线胀系数结果见表8-29。这些金属和合金通常作为结合层，这时，它们的指标应该在金属基体和陶瓷表面涂层的数值之间。喷涂方法对相似成分的材料的热胀系数没有影响。

表8-29 使用不同方法喷涂金属和合金涂层的线胀系数

序号	参考文献	化学成分（质量分数，%）	涂层性质		备注
			横向热膨胀系数/(10^{-6}1/K)	温度范围/K	
火焰喷涂					
1	Rangaswamy 等人，1980	Mo	6.8	300～1300	可能是丝材喷涂
2		Ni+20Al	12.5		
大气等离子喷涂					
3	Rangaswamy 等人，1980	Ni+5Al	14.9	300～1300	—
4	Pawlowski，1985	Ni+5Al	13.5		
真空等离子喷涂					
5	Pawlowski，1985	Ni+5.6Al+19Cr	15.5	300～1200	—
6		Ni+19.2Cr+1.1Si+0.4Fe	17.3		
7	Siemers 和 Mehan，1983	Ni+22Cr+10Al+1Y	18.3	300～1470	

3. 复合物

Gault 等（1988）制备了含 ZrO_2 的颗粒增强复合粉末并用于空气等离子喷涂，其涂层的热胀系数在 NiAl 和 NiCr 结合层与表面涂层之间（图8-35）。

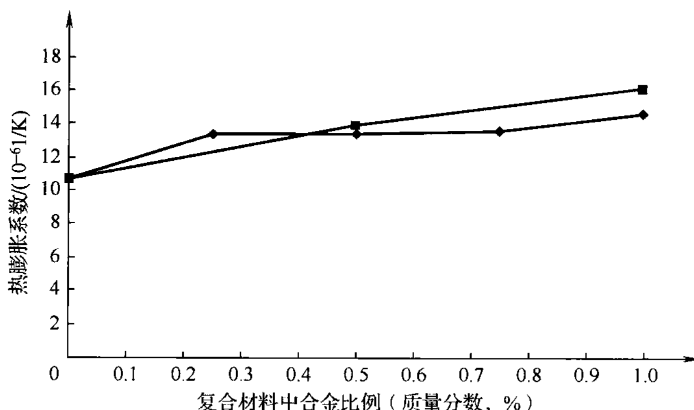


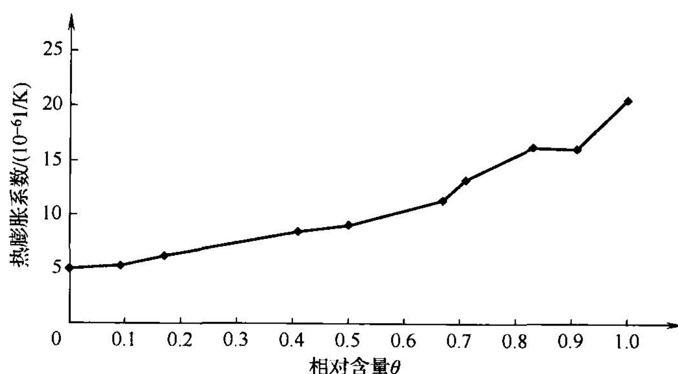
图8-35 涂层的热胀系数与增强颗粒在复合粉末中的质量百分比的关系

◆—NiAl 合金在 NiAl-24MgYSZ 复合物中 ■—NiCr 合金在 NiCr-8YSZ 复合物中

当制备一种复合涂层时，一种组分相对于其他组分的质量百分比并不是一个可以控制的参数。为了准确地控制它的成分，最好推荐将成分与粉末送进速率联系起来，因为后者是工艺中一个可控的参数。Pawlowski（1991）使用了这种方法，通过不同的送粉器将 Al 和 Al_2O_3粉末分别输送到等离子枪的焰流中。通过铝（q_{Al}）和氧化铝（$q_{Al_2O_3}$）的送粉速率获得金属在复合粉末中的相对含量（θ）的公式来计算：

$$\theta = \frac{q_{Al}}{q_{Al} + q_{Al_2O_3}} \tag{8.3}$$

$Al\text{-}Al_2O_3$复合涂层的热膨胀系数如图 8-36 所示，对应的涂层组织见图 8-37。



Al 粉末和 Al_2O_3粉末大小分别为 -90 +45μm 和 -45 +22.5μm，大气等离子喷涂，喷涂功率 28 ~ 43kW，粉末通过两个独立的送粉器送入等离子射流中

图 8-36 颗粒增强复合涂层（$Al-Al_2O_3$）的热膨胀系数与 Al 相对含量（θ表达式见公式（8.3））的关系（Pawlowski，1991）

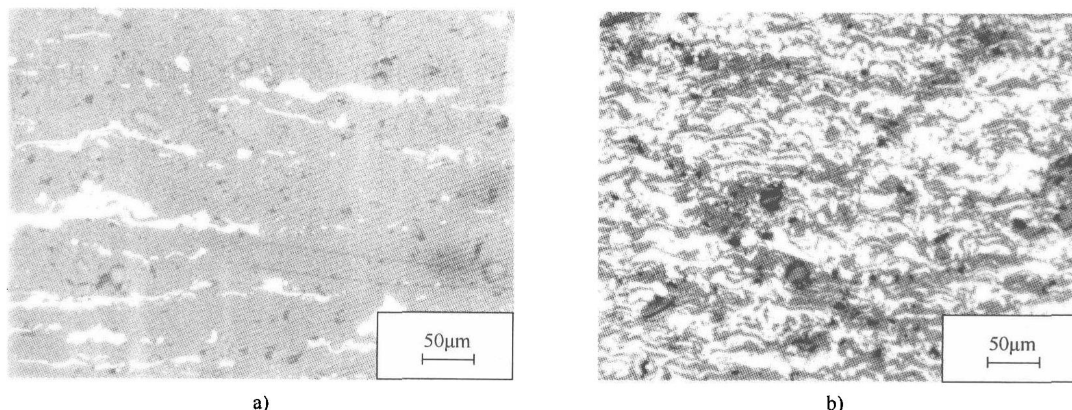


图 8-37 不同配比的 $Al\text{-}Al_2O_3$颗粒增强涂层横截面的光学照片（亮场相）

a）$\theta=0.1$ b）$\theta=0.67$（参数θ按式（8.3）中定义）

8.3.4 辐射率

图 8-38 为一些试样涂层的辐射率，制备的具体参数见表 8-30。

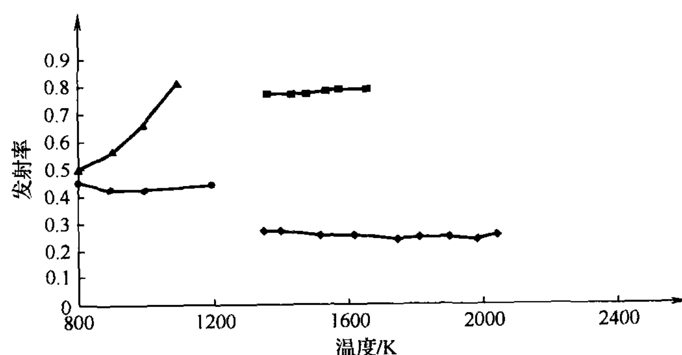


图 8-38 大气等离子喷涂（APS）和火焰喷涂（FS）不同陶瓷氧化物涂层的总发射率与温度之间的关系

◆—Al_2O_3涂层，APS ■—Cr_2O_3涂层，APS ▲—Cr_2O_3涂层，FS ▼—ZrO_2涂层，FS

表 8-30 使用不同方法喷涂陶瓷涂层的总辐射率

序号	参考文献	涂层性质			发射率	温度范围/K	备注	测试方法
		化学成分（质量分数，%）	密度/（kg/m^3）	孔隙率（%）				
火焰喷涂（棒材）								
1	Boganov 等人，1965	ZrO_2	4970	12	见图 8-38	800 ~ 1200	673HV3	自制设备
2		Cr_2O_3	4200	5.5		800 ~ 1100		
大气等离子喷涂								
3	Brandt 等人，1979	Cr_2O_3 +5Cr	—	—	见图 8-38	1350 ~ 1650	—	—
4		Al_2O_3				1350 ~ 2050		
5	Pawlowski 等人，1983	ZrO_2 +5CaO	—	—	$(0.994 \sim 5.05)\times10^{-4}\times T$，相关度 =0.963	300 ~ 1300	在 2 ~ 5.6μm 波长范围内方程回归，温度用℃表示	IR 摄像头
6		Al_2O_3			$(0.901 \sim 4.09)\times10^{-4}\times T$，相关度 =0.915			
7		NiO +45Fe_3O_4			$(0.928 \sim 3.31)\times10^{-4}\times T$，相关度 =0.752			
8		Cr_2O_3			$(1.0 \sim 3.43)\times10^{-4}\times T$，相关度 =0.961			
9		Al_2O_3 +2TiO_2			$(0.901 \sim 4.88)\times10^{-4}\times T$，相关度 =0.925			

Cr_2O_3涂层具有最高的辐射率，但是很难说等离子喷涂涂层和火焰喷涂涂层的值是否相似。对辐射率进一步研究应该包括涂层的表面特征，例如‘表面粗糙程度’，会影响辐射率的大小。

8.3.5 耐热冲击性能

陶瓷涂层的耐热冲击性能取决于涂层的热-力学性能（弹性模量，线胀系数），如第7章式（7.25）所示。低热胀系数的陶瓷具有良好的耐热冲击性能。等离子喷涂堇青石（$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$）证实了这个结果，因为堇青石的热膨胀系数很小 $TEC = 1.7 \times 10^{-6}$ 1/K（见表8-28中的10），所以，耐热冲击的系数高达 $TSR = 1110K$（Wang 和 Herman，1990）。Lutz（1995）测试了具有较大的热膨胀系数（$TEC =$（$7 \sim 7.6$）$\times 10^{-6}$ 1/K，见表8-28中的3和4）的自支撑 Al_2O_3涂层的耐热冲击性能，所测试的圆柱形"自支撑"体的耐热冲击系数较小，也就是，$TSR = 230 \sim 720K$。后者主要取决于圆柱体的壁厚（1.5mm到3mm）而与圆柱体的尺寸关系很小。涂层的组织对涂层的耐热冲击性能的影响很大，尤其是孔隙率。热冲击产生的裂纹可以被孔隙所阻止。Rangaswamy 等（1980）在等离子喷涂5CaSZ涂层中提供了这种行为的试验证据。他们发现随着孔隙率的增加，涂层耐热冲击性能提高，具有20%孔隙率的涂层最后没有失效。

陶瓷涂层经常用做热障涂层的盖面层，与结合层一起覆盖在金属基体上。用在腐蚀环境和热循环条件下使用热障涂层。热障涂层包括用低热导率的稳定 ZrO_2作为表面涂层，用成分为 MCrAlY（M = Ni，Co，NiCo）超合金作为结合层。涂层的性能用'燃烧装置'（见第7章，图7-23）和辐射热源（Kokini 和 Takeuchi，1994）进行测试。所测试的涂层要经受循环温度场的作用，受热膨胀而冷却收缩。所需的涂层具有一定的应变容限，能承受应变的理想涂层的组织应该具有与连接层紧密相连、而又相互独立的柱状晶组织（Sheffler 等人，1982）。这样的涂层结构可用电子束物理气相沉积 ZrO_2涂层获得。有些研究在等离子喷涂过程中加入低温冷却液得到了类似的结构，如，Cosack 等人（1992）或 Bartlett 和 DalMaschio（1995）。其他可能的承受应变的组织有（Grot 和 Martyn（1981））：

- 分块的组织（见第4章，图4-13和图4-14）；
- 带有显微裂纹的组织；
- 孔隙率可控的组织。

基体与盖面层热胀系数的不匹配是影响涂层耐热冲击性能的另一个重要因素。当这种不匹配最小时，具有最高的耐热冲击性能。此外，即使考虑了可能的隔热的影响，减小盖面层的厚度有利于提高涂层的耐热冲击性能（Joshi 和 Srivastava，1993；Kokini 和 Takeuchi，1994），即厚度小，隔热层造成的温降更小。实际上，在测试中能够使表面涂层保持压应力（而不是拉应力）的所有因素都增加了阻碍裂纹形成的抗力，因此提高了涂层的耐热冲击性能。

8.4 电学性能

热喷涂涂层的电学和磁学性能被越来越频繁地应用。事实上，例如冷喷工艺喷涂散热器用的铜导体材料（Gärtner 等人，2005）或带有离子型导体（Lang 等人，2001）的固体氧化物燃料电池（SOFCs），与这些性能有关的应用正在出现并将继续大量的增加。

8.4.1 导电性能

导电材料可以按照传送电荷的种类不同分类：

- 电子型；
- 离子型；
- 混合型（电子和空穴）。

1. 电子导体

热喷涂涂层的电子导体主要是金属，例如 Cu，Ta，Au，Mo，Nb 和 Cr，硅化物、硼化物之类的陶瓷材料多在高温下的应用。

Braguier（1973）等用大气等离子喷涂 Cu 涂层，喷涂态涂层（20μm 厚）的电阻率大约是 $\rho=14\mu\Omega cm$，但是在 800℃ 的氢气中退火后，涂层的电阻率降到了 $\rho=7\mu\Omega cm$。Pawlowski（1978）用真空等离子喷涂沉积了 Cu 和 Ta 涂层。Cu 喷涂态涂层的电阻率是 $\rho=2\sim5\mu\Omega cm$，它的电阻率的热系数是在 $TCR=(2.6\sim3.1)\times10^{-3}1/K$ 范围内。现今用冷喷涂方法喷涂铜，它喷涂态涂层的电阻率接近块体材料，$\rho=2.24\mu\Omega cm$（Xiong 等人，2005）。钽涂层的电阻率是 $\rho=170\sim320\mu\Omega cm$，电阻率的热系数 $TCR=(190\sim1300)\times10^{-3}1/K$。Harris 和 Janowiecki（1970）报道了成功地用大气等离子喷涂了 Au，Mo，Al 和 $MoSi_2$导体材料（后面的材料是为了在高温氧化的气氛中应用）。Rairden（1967）用大气等离子和火焰喷涂了导体，例如 Nb，Ta 和 Al。这些金属后来被用于电解电容器的电极。针对这种应用，为了获得具有粗糙的可发展的表面的多孔涂层，对喷涂工艺进行了优化。另一种导电金属铬用于等离子喷涂，用于工作温度在 1000K 的高温加热器的电极（Ositinski 和 Basko，1977）。Smyth 和 Anderson（1976）研究了用大气等离子喷涂获得的典型电子导体涂层的电阻率（表 8-31）。测试了下列硼化物的电阻率：

- TiB_2，大气等离子喷涂，电阻率为 $\rho=10\sim70\mu\Omega cm$（Ananthapadmanabhan 等人，1993）。其电阻率比它的烧结材料（$\rho=30\mu\Omega cm$）要高很多，这是由于喷涂过程中发生了氧化。
- ZrB_2，惰性气氛下的等离子喷涂，电阻率为 $\rho=320\mu\Omega cm$（Tului 等人，2002）。在喷涂过程中用惰性气氛阻碍了粉末的氧化。

表 8-31 一些电子导体的电阻率（Smyth 和 Anderson，1976）

材　料	块体材料的电阻率/μΩcm	大气等离子喷涂涂层电阻率/μΩcm
Al	2.8	25
Cu	1.7	20
Cr	2.6	180
Ni	7.8	40
不锈钢	40	80
Ta	14	200
Sn	11.5	70
Ti	3.2	170

注：经美国焊接学会 R. T. Smyth 和 J. C. Anderson，1976，许可转载，‘电弧等离子喷涂电子电路产品’，第 8 届国际热喷涂会议，美国焊接学会，迈阿密，佛罗里达州，456-463。

2. 离子导体

喷涂涂层的一个重要应用是在固体氧化物燃料电池领域。此应用需要一个固体电解质，它可以是不传导电子的陶瓷，但温度在 1073 到 1273K 间能传导离子。从研究历史上看，首选的陶瓷是 ZrO_2与用有较低价态 Ca^{2+}，Sc^{3+} 和 Y^{3+} 等阳离子氧化物稳定 Zr^{4+} 阳离子的混合物。这个过程虽稳定了氧化锆但也产生了空位（Boivin 和 Mairesse，1998）。空位使氧离子（O^{2-}）能够穿越整个固体电解质并在电池中产生一种电动势。尽管 ZrO_2 是通常热喷涂研究最多的材料，在 Bi_2O_3和铋的混合氧化物中也有离子导电发生。一些 ZrO_2 涂层在高温下的电导率数据如图 8-39 所示，表 8-32 给出了被测试样的进一步详细资料。

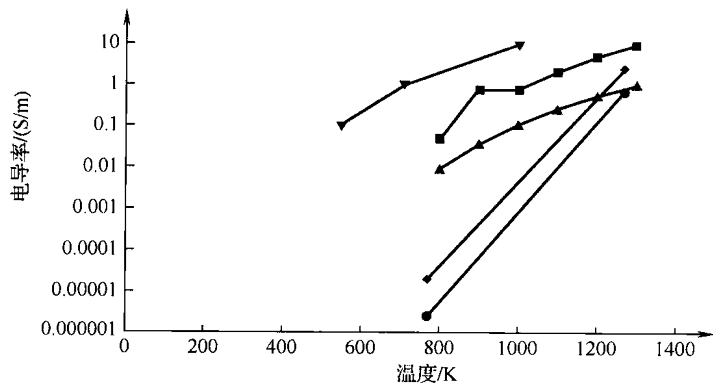


图 8-39 在大气等离子（APS）和真空等离子喷涂下（VPS），用不同的氧化物稳定的氧化锆涂层电导率与温度的关系

◆—12YSZ，APS（Scagliotti 等，1988） ■—12YSZ，VPS（Renouard-Vallet 等人，2004） ▲—12YSZ，APS（Renouard-Vallet 等，2004） ▼—10ScZ，VPS（Lang 等人，2004） ●—19YSZ，APS（Scagliotti 等人，1988）

表 8-32 大气、真空下等离子喷涂的由不同氧化物稳定的氧化锆涂层的电阻率

序号	参考文献	涂层性质				备注
		化学成分	孔隙率（%）	密度/(kg/m^3)	物相	
大气等离子喷涂						
1	Scagliottideng，1988	$ZrO_2+12\%Y_2O_3$	—	—	—	喷涂后处理
2	Renouard-Vallet 等人，2004		<10			
3	Scagliotideng，1988	$ZrO_2+19\%Y_2O$	—	5800	立方	喷涂后处理
真空等离子喷涂						
4	Lang 等人，2001	$ZrO_2+10\%Sc_2O_3$（摩尔分数）	1.5~2.0	—	—	—
5	Renouard-Vallet 等人，2004	$ZrO_2+12\%Y_2O_3$	—	—	—	—

3. 半导体

半导体材料通过电子和空位（空穴）运输电荷。早在 20 世纪 60 年代就开始了经典的半导体材料的研究。Janowiecki（1968）等用大气等离子喷涂沉积 p 型和 n 型掺杂的硅锗合

金作为温度范围在 $T=673\sim1173\mathrm{K}$ 的热电材料。经过细致的优化喷涂参数，可以使沉积物的电阻率达到 $\rho=4.15\mu\Omega\mathrm{cm}$，塞贝克系数（Seebeck coefficient㊀）等于 $126\mu\mathrm{V/K}$。位于法国 Meudon 市 CNRS 实验室的 Suryanarayanan 与 Zribi（1982），Suryanarayanan 等人（1984，1986，1987），Akani 等人（1987a，b）和 Kayali 等人（1991）对大气等离子喷涂 p 型和 n 型掺杂的硅进行了广泛的研究。喷涂态材料的电阻率是 $\rho=0.8\mu\Omega\mathrm{cm}$，载流子迁移率（carrier mobility㊁）等于 $6\mathrm{cm}^2/(\mathrm{Vs})$。经过 2～12 小时的温度 $T=1273\sim1523\mathrm{K}$ 下的真空热处理，迁移率增加到 $25\sim40\ \mathrm{cm}^2/(\mathrm{Vs})$。对喷涂态材料的“电子束釉化”（e-beam glazing）可使载流子迁移率增加到 $320\ \mathrm{cm}^2/(\mathrm{Vs})$，电阻率下降到 $\rho=0.02\mu\Omega\mathrm{cm}$。Alaee 等人（1983）and Alaee（1989）用 XRD，XPS 和 AES 技术对等离子弧喷涂硅进行显微结构研究。Parent 等人（1987）研究了在 Ti 基体上等离子喷涂掺杂 Si，In 或者 Mg 的 α-Fe_2O_3等。部分的氧化物在加工过程中还原成 Fe_3O_4。测试了涂层中的光电流 J，并发现其与光强度 q 成正比例关系，关系式如下：

$$J\propto q^{\gamma} \tag{8.4}$$

系数 γ 在 0.86～1 的范围内。另一种半导体材料是热喷涂 TiO_2。TiO_2的电学性能已由 Ohmori 等人（1991）和 Tomaszek 等（2006）讨论了。Ramachandran 等人（1998）研究了不同温度下 TiO_2与 Al_2O_3复合陶瓷的特性。这种涂层的直流电阻率会随着喷涂涂层内氧的损失而下降。失氧形成了可以导电的空位。在等离子或火焰气氛中加入氢气能增加失氧。Ohmori 等人（1991）报道了大气等离子喷涂金红石的直流电阻率为 $\rho=0.1\sim1\Omega\mathrm{cm}$，这主要是取决于喷涂涂层中 Ti_2O_3的含量。悬浮液等离子喷涂金红石的交流阻抗已在第 6 章 6.3.1 中叙述过，其相组成如第 6 章图 6-21b 所示，这与图 8-40 所示的等效电路相符。

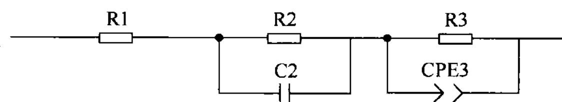


图 8-40 描述液料等离子喷涂金红石的交流阻抗的等效电路（Tomaszek 等，2006）

复合材料可以用这样典型的等效电路描述，已充分结晶晶粒包括绝缘的金红石和锐钛矿，四周是无序/非晶的导电基体相，后者是高度无序的 Magnéli 相和杂质。电阻 R1 表示与电极基体相近的基体相组织（丝网印刷的 Au 电极）。导电基体组织的全阻抗是 R2 和 C2 确定的支路表示的。支路 R3 和 CPE3 表示晶粒（金红石和锐钛矿）。元件 CPE3 有“几乎无损耗”的电容器的特点。在样品组织中的电流流过基体相（Magnéli 相）。电导系数是如图 8-40 所示，等效电路中所有电阻之和的倒数，不同频率和温度下所测量的电导系数如图 8-41 所示。

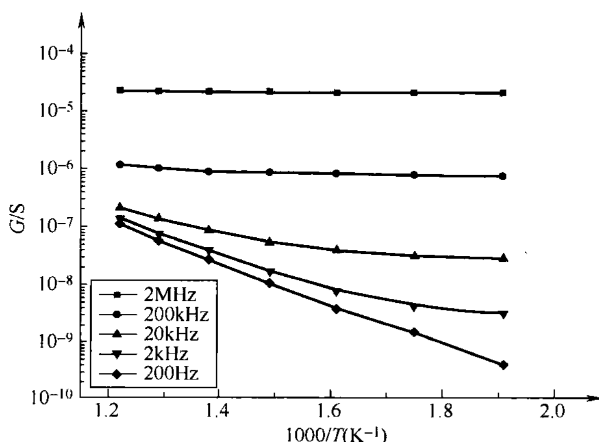


图 8-41 液料等离子喷涂 TiO_2涂层在不同频率和温度下电导的 Arrhenius 图（Tomaszek 等，2006）

㊀ 在这种效应中，电子从半导体内的“热”区向“冷”区扩散，从而产生了电磁力。

㊁ 具体定义为，电场使载流子加速移动。

对于所有测试样品，电阻率与温度的关系呈现半导体特征，即电阻随温度升高而下降。Al_2O_3+(13%~40%) TiO_2复合陶瓷样品在室温至650K的温度范围内也是半导体材料。在这个温度范围内，涂层的电阻率下降，如图8-42所示。电阻率在更高的温度下，会随温度升高而增加，如同典型的金属材料。

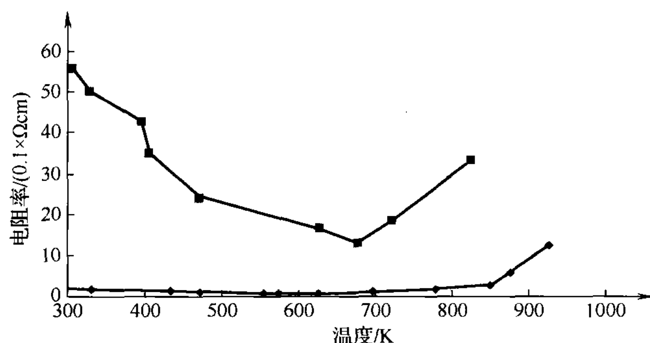


图8-42 大气等离子喷涂的电阻率与合金涂层的温度的关系（Ramachandran等，1998）

■—Al_2O_3+13% TiO_2 ◆—Al_2O_3+40% TiO_2

这篇文章发表在*Thin Solid Films*, 315, K. Ramachandran, V. Selvarajan, P. V. Ananthapadmanabhan and K. P. Sreekumar, 'Microstructure, adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of plasma-sprayed alumina and alumina-titania coatings', 144-152, 版权归Elsevier (1998) 所有

电阻率的变化可以通过不完全化学计量比的TiO_2从环境捕捉氧的机理来解释，这种现象Ramachandran等在温度高于650K的涂层中观察到了（1998）。因此，在金红石相中，氧原子填充到空位，二氧化钛为结晶态，金红石相是一个高电阻率的绝缘体。电阻率在673K时随时间的变化验证了这种解释（图8-43）。

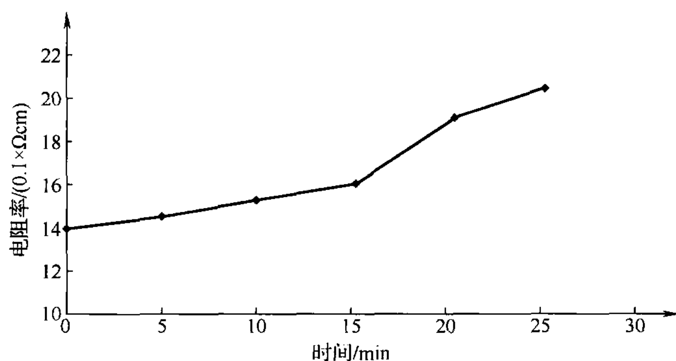


图8-43 等离子喷涂Al_2O_3+13% TiO_2涂层的电阻率在673K温度下退火时随时间的变化（Ramachandran等人，1998）

这篇文章发表在Thin Solid Films, 315, K. Ramachandran, V. Selvarajan, P. V. Ananthapadmanabhan and K. P. Sreekumar, 'Microstructure, adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of plasma – sprayed alumina and alumina-titania coatings', 144-152, 版权归Elsevier (1998) 所有

下列研究计算了二氧化钛和其复合陶瓷在半导体范围内的激活能：

Tomaszek 等（2006）计算出低温区悬浮液等离子喷涂 TiO_2 在频率 $f = 100Hz$ 时的活化能是0.46～0.66eV。

Ramachandran 等（1998）计算出大气等离子喷涂 Al_2O_3 +13% TiO_2 和 Al_2O_3 +40% TiO_2 在直流情况下的活化能分别是（1.38～1.62）$\times10^{-3}$eV 和（0.90～1.23）$\times10^{-3}$eV。

8.4.2 电阻性能

Smyth and Anderson（1975）对大气等离子喷涂 NiO + Fe_3O_4 混合粉末进行了详细的研究。喷涂涂层的电阻率范围在 $\rho = 10^3 \sim 10^5 \Omega cm$，取决于喷涂的工艺参数和喷涂用粉末的成分。最佳的组成是 NiO +45% Fe_3O_4。这些电阻器件的电阻导热率从 TCR = −8 到 +20 l/K 变化，在温度 $T = 423K$ 测试 10000h 之后的电阻变化大约是 $\Delta R/R = -5\%$。它们总结了制造这些电阻器件所用光刻技术的最佳分辨率：

导电通路的最小宽度是 50μm；

并联通路的最小间隔是 80μm。

Anderson 等（1973）通过测试产生的电噪声，对等离子喷涂电阻器件和印刷电阻器的质量进行了对比。这些测量数据显示，喷涂的电阻器件相对于印刷和烧结的电阻器会产生更大的噪声。Pawlowski（1974）最早产生了应用等离子喷涂颗粒复合涂层制造电阻器件的想法，如 W + Al_2O_3，之后 Taylor 等（1989）发展了这项技术。这些研究者实验用的复合材料有：

Al_2O_3 与 W，Mo，Cu 或 Ni 复合；

ZrO_2 +13% Y_2O_3 与 Ni 或 or W 复合。

所有的复合成分都用双送粉器同时送进陶瓷和金属成分。不同金属含量下，被测试涂层均表现出相似的趋势，即：

少量的金属含量，电阻率接近陶瓷电阻率；

稍微更多的金属含量，电阻率缓慢下降直到涂层中的金属颗粒开始相互连接。

当金属含量高至金属颗粒能相互连接，电阻率接近金属成分。

复合涂层用于热水箱的加热器，使其能抵抗 $q = 80kW/m^2$ 的电负载和最高达 $T = 770K$ 的温度。最后，Borisov 等人（1998）测试了基于铁和镍的磁性合金的电阻率。例如，发现等离子喷涂 Ni +10% P 合金涂层的电阻率是 $\rho = 135 \sim 250\mu\Omega cm$。合金主要是各向异性的，并且它们的电阻率主要依靠涂层的电阻率。

8.4.3 介电性能

1. Al_2O_3

热喷涂氧化铝的介电特性如表 8-33 所示。所喷涂的材料结晶成 γ 相。Müller 和 Kreye（2001）曾尝试喷涂氧化铝 + 氧化铬合金，希望获得一个结晶成 α 相的涂层（参考表 8-33中 4 和 5）。不幸的是，他们没有成功。γ 相有很高的吸湿性，这可以导致氧化铝涂层[⊖]的介电常数增加，因此这种材料的介电常数和损耗因子可能是很高的。氧化铝涂层的电阻率也是依赖于它们的显微结构、工艺参数和初始粉末的形态（Pawlowski，1988）。在实际的应用中，

⊖ 烧结氧化铝在 1kHz 和 300K 下，$\varepsilon_r = 9$，而水在 1kHz 和 300K 下的介电常数为 $\varepsilon_r = 78$。

氧化铝涂层应该采用如硅树脂或环氧树脂进行封孔处理。介电强度主要取决于喷涂氧化铝的孔隙率和孔隙的尺寸。烧结氧化铝的介电强度高达700 kV/cm，而带入气孔中的空气的介电强度只有 30 kV/cm（Pawlowski，1988）。因此，致密材料的小气孔有助于形成高的介电强度。

表 8-33 用不同工艺喷涂氧化铝和氧化铝-氧化铬涂层的电学性能

序号	参考文献	涂层性质						
		化学成分（质量分数,%）	温度/K	频率范围/Hz	电阻率/Ωcm	介电常数	损耗因子	绝缘强度/(kV/cm)
大气等离子喷涂								
1	Pawlowski，1988	Al_2O_3	300	$0\sim10^3$	$10^{10}\sim10^{15}$	5~8	0.01~0.5	100~175
2	Brown 等人，1986			$10^2\sim10^6$	—	9~37	0.01~0.1	—
3	Smyth 和 Anderson，1976			$0\sim10^3$	—	60~120	80	—
4	Müler 和 Kreye，2001	$Al_2O_3+8Cr_2O_3$		0 和 2×10^4	2×10^{11} 和 2×10^8	交流：14	交流：0.03	直流：25
5		$Al_2O_3+20Cr_2O_3$			2×10^{11} 和 2×10^8	交流：13	交流：0.028	直流：25
火焰喷涂								
6	Pirogov 等人，1966	Al_2O_3	300~1000	$0\sim10^5$	$10^{12}\sim10^6$	5~24	—	—
高速火焰喷涂								
7	Müler 和 Kreye，2001	Al_2O_3	300	0 和 2×10^4	3×10^9 和 3.5×10^8	交流：13	交流：0.0175	直流：125

2. 钛酸盐

钛酸钡和锆钛酸铅两种钛酸盐已经被广泛的研究，被称为压电陶瓷（PZT），其一般分子式为 Pb（Zr_xTi_{1-x}）O_3，其中 x 的范围是 0.48~0.66。钛酸盐是铁电体，其特点是有一个很高的介电常数，并在居里点发生相变。热喷涂钛酸盐涂层的一些性质如表 8-34 所示。据报道，在制备 $BaTiO_3$ 过程中会损失 BaO，这取决于等离子喷涂的条件（参见表 8-34 中的 2）。喷涂涂层在居里点没有发生相变，但是涂层在 873K 的退火后恢复了这一效应（图 8-44）。

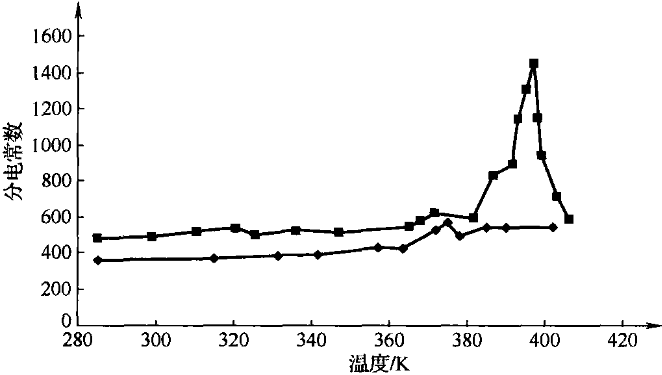


图 8-44 大气等离子喷涂 $BaTiO_3$ 涂层的介电常数与温度的关系（Malewski 和 Pawlowski，1981）

◆—喷涂态 ■—873K 空气中退火 4h

表8-34 用不同工艺热喷涂钛酸盐涂层的电学性能

序号	参考文献	喷涂方法	喷涂态或喷后退火态	涂层性质					备注
				温度范围/K	频率范围/Hz	介电常数	损耗因子	绝缘强度/(kV/cm)	
钛酸钡($BaTiO_3$)									
1	Braguier 等人，1973	大气等离子喷涂	喷涂态	室温	—	400~600	0.06~0.09	100~150	基材沉积温度 T_s=973~1173K
2	Elyard 等人，1975		大气下1473K退火16h			1080	—	—	加工过程中2%~3%钡由于蒸发损失
3	Malewski 和 Pawlowski，1981		喷涂态和大气中873K退火4h	室温~410	10^3	图8-44	室温喷涂态：0.32~1.8，退火态：0.5~1.0	—	显微组织见图8-45
4	Dent 等人，2000	高速火焰喷涂	喷涂态	室温	10^4	24~115	0.004~0.014	—	—
钛锆酸铅（$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$，x=0.48~0.66）									
5	Häβler 等人，1993	大气等离子喷涂	在富PbO气氛中973~1273K退火	室温	10^3	喷涂态：180；退火态：230~240	—	—	加工过程中Pb蒸发损失
6	Häβler 等人，1995	—	—	—	—	喷涂态：225~425；退火态：475~480	—	—	—

涂层的损耗因子依赖于钛酸钡涂层的孔隙率。等离子喷涂粗粉（颗粒尺寸范围在56~116μm）得到的疏松涂层（如图8-45所示），它的损耗因子高达1.8（参见表8-34中的3）。

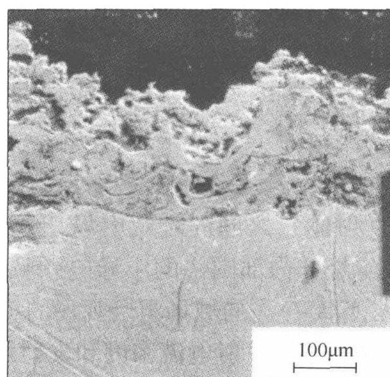


图8-45 表8-34（参见3）中所描述的$BaTiO_3$涂层横截面的扫描电子显微照片（二次电子），喷涂在NiAl中间层和可乏合金基体上（后者的合金成分是Fe+(26~29.2)%Ni+(17.3~23)%Co+0.04%Mn，有很小的热膨胀系数）

用高速火焰喷涂细粉末（颗粒尺寸在 −30 +5μm）获得的致密涂层的损耗因子降低了两到三个数量级（参见表8-34 中的4）。据报道，等离子喷涂时锆钛酸铅会释放 PbO（参见表8-34 中的5）。在氧化铅气氛（通过 PbO-$PbZrO_3$球产生）、温度高于1074K 下退火，会部分补偿这种缺陷。同样，喷涂态涂层不会在居里点发生相变，在温度高于823K 退火后，相变转变峰出现。

3. 其他绝缘体

硅酸盐和氧化钇稳定的氧化锆的介电性质如表8-35 所示。Ctibor 等人（2002）用水稳定等离子喷枪喷涂了硅酸盐涂层。这些作者观测了喷涂涂层与烧结陶瓷的介电测量数据之间的差异，这些差异被解释为湿气在孔隙中的吸收。另外一方面是涂层中非晶相的存在所导致的。Chiodelli 等人（1988）用大气等离子弧喷涂沉积了（12 ~ 19）% Y_2O_3稳定的氧化锆，它的性质如表8-35 中的6 所示。

表8-35 大气等离子喷涂硅酸盐和钇稳定氧化锆在室温下的介电性质

序号	参考文献	配方或化学成分（质量分数,%）	涂层性质					备注
			频率范围/Hz	电阻率/(Ωcm)	介电常数	损耗因子	孔隙率(%)	
硅酸盐								
1	Ctibor 等人，2002	$3Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$（莫来石）	10^6	5.34×10^8	6.7	2.6	7.8	外加电场垂直于涂层表面
2		莫来石 +15 玻璃（机械混合）		2.28×10^8	10.2	在 7×10^{-4} Hz 时，5×10^{-3}	4.2	
3		橄榄石-镁橄榄石，成分接近 Mg_2SiO_4		3.87×10^7	14.7	1.6×10^{-2}	4.4	
4		$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$（锂辉石）		1.99×10^7	6.0	3×10^{-3}	—	
5		$MgO \cdot SiO_2$（滑石）		8.08×10^4	10.3	8.3×10^{-3}	3.7	
氧化钇稳定氧化锆								
6	Chiodellideng，1988	$ZrO_2 + (12 \sim 19)\ Y_2O_3$	10^6	见图8-39	30 ~ 34	—	—	—

8.4.4 电场发射性能

作用于电极（阴极是电子发射体）之间的宏观电场，会被发射表面上相邻的突起或不规则的起伏增强，以及/或被在绝缘体内部围绕的小导电颗粒增强。分离电子的场经常被称为局域场，E（Znamirowski 等人，2004）。局域场与宏观场的关系已在第7 章方程式（7.31）给出，而 Fowler-Nordheim 关系描述了场发射电流密度和发射场的关系：

$$j = A\frac{E^2}{\Phi}\exp\left(B\frac{\Phi^{1.5}}{E}\right) \tag{8.5}$$

在式（8.5）中，A 和 B 是常数，Φ 是电子的功函数。波兰 Wroclaw University of Technology 的 Znamirowski 博士研究组和法国 Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille 的

Pawlowski 教授已经测试了一些工艺和材料，以获得电子发射涂层：

• 在等离子喷涂和激光雕刻的 Cr_2O_3上，用 PVD 制备钛薄膜（Znamirowski 等人，2003a，b）。估计发射部位的半径大约是 6 ~9nm 范围内。那个发射点可能是由从激光产生的熔体中重新凝固的小氧化铬结晶相。

• 离子弧喷涂和激光雕刻 TiO_2 以及 Al_2O_3 +13% TiO_2 和 Al_2O_3 +13% TiO_2 复合陶瓷（Znamirowski 等人，2004）。等离子喷涂 TiO_2 涂层后进行线密度 LD = $60cm^{-1}$ 的激光雕刻（参见第 4 章 4.1.1 节），所测量出的最大发射电流是 25μm。发射部位假设是绝缘基体内部的电导颗粒（马格涅利结构）。

• 悬浮等离子喷涂 TiO_2 涂层（Tomaszek 等人，2005，2006）。电子发射与宏观电场的关系曲线显示电流随时间增加会有微小的增加（图 8-46）。发射部位仍然可能是非化学计量比的 TiO_2的绝缘基体内部低于化学当量的马格涅利结构导电颗粒（参见 8.4.1 节）。

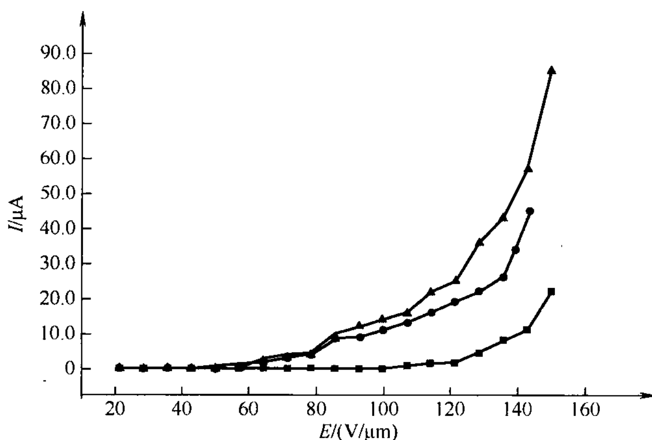


图 8-46 随时间的变化，液料等离子喷涂 TiO_2涂层的电子发射与宏观电场的关系（Tomaszek 等，2005）

■—初始态 ●—3h 后 ▲—4h 后

8.4.5 超导性能

所述的用热喷涂方法制备超导体仅限于两种典型的高 T_c超导体，即 $YBa_2Cu_3O_x$和 Bi-Sr-Ca-Cu-O（化学计量关系分别是 2-2-1-2-8 和 2-2-2-3-10）。Almond（1989）已对高温超导体有过极好的介绍。

1. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

用斜方晶相 $YBa_2Cu_3O_x$粉末制备的喷涂层是简单的立方相，其晶格常数 a =0.2982nm（Pawlowski 等人，1990）或 a =0.701nm（Neiser 等人，1989）。据 Heintze 和 McPherson（1988）以及 Pawlowski 等（1991）报道，喷涂过程中铜有损失并且氧化物会减少（每个分子中氧原子个数从 7 减少到 5.8）。由于超导电性只发生在当 x <0.37，且有正交相的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$成分（O'Bryan 和 Gallagher，1987），因此，必须将喷涂态涂层在温度 T =900 ~1200K 的空气或氧气中进行退火。热处理前、后涂层的显微结构见第 6 章图 6-26 所示。在 T =77K，没有外加磁场下测量的最高临界电流密度值分别为：

• J_c =690A/cm^2，采用真空等离子喷涂制备（Tachikawa 等人，1988）；

• J_c =460A/cm^2，采用大气等离子喷涂制备（Pawlowski 等人，1990）。

2. Bi-Sr-Ca-Cu-O

Bi-Sr-Ca-Cu-O 高温超导体可采用大气等离子（Asthana 等人，1988）和真空等离子喷涂（Lugscheider 和 Weber，1989）来制备。喷涂态的材料不是超导体，需要在至少 1053K 温度下进行热处理才能获得其超导特性。能够恢复 Bi 系 2-2-2-3-10 结构相（T_c大约为 110K）的最佳热处理温度为 1123 ~1133K。通过 Pb 的掺杂可保证该相的稳定性（Chandler，1989）。

然而 Lugscheider 和 Weber（1990）发现 Pb 在喷涂时会蒸发，这些研究者发现涂层在 55K 的临界电流密度大约是 $J_c = 50A/cm^2$。

由于超导体在制备磁体、大型机械等方面的应用所必需的临界电流密度至少是 $10^4 A/cm^2$，用热喷涂技术制备高温超导体的方法尚未被证明是一种可行的方法。

8.5 磁性能

8.5.1 软磁体

下列热喷涂涂层的“软磁体”已被研究过：

（1）铁氧体　其中较为普遍的一类的化学式为 $MeFe_2O_4$，其中 Me 可以是单一的金属，如 Ni、Li 和 Fe，或是“金属对”，如 Ni_xZn_{1-x}或 Mg_xMn_{1-x}。对热喷涂不同类型铁氧体的研究已有 30 多年。Harris 等（1969）研究了大气等离子喷涂 MgMn 铁氧体，经退火处理后其矫顽力在 $H_c = 1.2 \sim 1.8Oe$ 范围内，这与相同成分的块体材料相同。Belt 和 Florio（1972）报道了火焰喷涂铁氧体 $Ni_{0.52}Zn_{0.48}Fe_2O_4$。材料的制备是首先喷涂铁氧体的甲醇溶液，然后在温度 1300 ~ 1500K进行热压，获得材料的磁导率为 $\mu_r = 20 \sim 100$。在 20 世纪 70 年代早期，英国加的夫（Cardiff）地区的 Wolfson 磁技术中心深入地研究了液料等离子喷涂铁氧体，他们的研究工作在如下论文中报道：Andrews 和 Preece（1973），Preece 和 Andrews（1973），Andrews 和Fuller（1974，1975）以及 Andrews 等人（1974）。他们主要研究了 Ni 和 NiZn 铁氧体，并报道了喷涂时 Zn 会有损失。因此，为获得成分为 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$的喷涂层，用于喷涂的粉末是富锌成分的（$Ni_{0.5}Zn_{0.64}Fe_2O_4$）。由于加工过程中氧也会有损失，喷后在$T = 1500K$ 进行 1h 退火，以恢复氧的化学计量比。退火之后 NiZn 铁氧体的磁导率为$\mu_r = 33$，Ni 铁氧体的磁导率是$\mu_r = 7 \sim 11$。喷涂后经退火处理的 Ni 铁氧体的矫顽力 $H_c = 17 \sim 36Oe$。Babbit（1976）测试了经大气等离子喷涂并退火处理的 Li-铁氧体的矫顽力为 $H_c = 1.6 \sim 2.1Oe$。Bamberskij 等（1978）报道了等离子喷涂 NiZn 铁氧体时 Zn 会有损失，涂层中 ZnO/NiO 重量比从初始粉末时的 2.3 降到了 1.6。初始氧化物的脱氧导致喷涂后材料和测试样品的电阻率非常小，只有几欧的电阻。因此在 1560K 的空气中进行必需的退火。退火后，铁氧体的矫顽力为 1.8Oe，电阻在兆欧范围内。Dooling 和 Cook（1991）用 XRD 和 Mössbauer 谱研究了等离子喷涂 NiZn 铁氧体涂层的相变，发现涂层中约 40% 的铁还原为 Fe^{2+}，在 950K 温度下退火可以把铁氧化回 Fe^{3+}，从而恢复了喷涂铁氧体的磁性能。

（2）含硅、硼和铌的铁合金　含硅、硼和铌的铁合金已经得到了深入研究。Borisov 等（1998）发现大气等离子喷涂 Fe + 46% Ni + 5.1% B 涂层的矫顽力、相对磁导率比同成分非晶块体材料的略低。喷涂后在 $T = 620K$ 或更高的温度下退火（大概是在空气）有可能获得相似的磁性能。在 Cherigui（2005）博士论文中，大篇幅的报道了用微晶粉末喷涂 FeSi 和 FeNb 合金的工艺和磁性能。所得大气等离子喷涂 FeSi 合金的矫顽力数值如下：

- 初始粉末的 $H_c = 4Oe$；
- 喷涂态沉积的 $H_c = 6Oe$。

采用 HVOF 喷涂的 FeNb 合金，喷涂后在 $T = 1073K$ 退火 20min，其矫顽力为 $H_c = 137Oe$。

8.5.2 硬磁体

美国马萨诸塞州剑桥的 Charles Stark Draper 实验室人员 Kumar 和 Das（1979，1980，1986，1987）对在氩气下等离子喷涂 $SmCo_5$磁体进行了广泛的研究。磁体首先在氩气保护下用等离子喷涂技术制成，喷后热处理通常是在氩气下 $T=1273K$ 退火 2h 后，接着在 $T=1173K$ 处理 4h，最后在 $T=923\sim1073K$ 时效 6 ~ 90h。发现其矫顽力在 $H_c=28-54kOe$ 范围，研究发现在氢气中进行退火时磁化强度会增加。后期发现，如果涂层喷涂在高温的基体上，可以形成取向的结构，从而获得最大磁能积为 $BH_{max}=9.3MG\ Oe$。

Overfelt 等人（1986）采用真空等离子喷涂技术制备了矫顽力值范围在 $H_c=(5.8\sim10.9)$ kOe 的 $Fe_{76}Nd_{16}B_8$合金。

8.6 光学性能

热喷涂层由于具有颗粒状微观结构、内部含有孔隙并且其表面通常都很粗糙，这种微观结构不可能用于光学上的应用，而主要采用原子沉积技术如 PVD（Pawlowski，2003）来制备光学功能涂层。但是，由于喷涂技术可在大面积表面沉积任意的材料，所以也是具有吸引力的。它们可方便地用作装饰涂层。

8.6.1 装饰涂层

许多喷涂的氧化物涂层都耐磨，还具有可引起注意力的色彩。以下是一些材料和工艺的例子：

• Eerola（1993）在玻璃基体上用火焰喷涂制备铜的氧化物涂层，这种方法可以获得红色（Cu_2O）和黑色（CuO）的涂层。

• Douglas（1993）用大气等离子喷涂不同氧化物获得下述颜色的涂层：

-Al_2O_3，白色；

-TiO_2，灰色；

-$Al_2O_3+TiO_2$，蓝色；

-Cr_2O_3，黑色；

-ZrO_2，黄色。

8.6.2 光学功能涂层

近年来，意大利罗马 Centro Siluppo Materiali 研究中心 Tului 博士的研究团队，在光学选择涂层方面进行了大量光学功能涂层的研究。该项工作的目的是开发波长范围 $\lambda=0.3\sim2.0\mu m$ 具有高吸收（和发射），并在红外范围 $\lambda=2\sim25\mu m$ 具有低吸收（和反射）的涂层。它们研究了下面的材料和工艺试验：

• 二硼化锆，ZrB_2，用喷雾干燥法将 2μm 细粉球化，并在氩气下采用大气等离子进行喷涂（Tului 等人，2002）。制备的涂层在光谱的可见和红外区域具有好的吸收性能，但不能满足必要的技术要求。

• 铟锡氧化物（ITO），$In_2O_3+10\% SnO_2$，用喷雾干燥法将预合金化的0.5μm细粉球化，并在氩气下采用大气等离子进行喷涂（Tului，2003；Tului等人，2004）。通过XRD和EDS对涂层显微结构分析，结果表明涂层中In_2O_3（图8-47中A）和金属In（图8-47中B）的存在。

喷涂层的光学性能（图8-48）表明发射率（接近光学吸收）接近所规定的值。

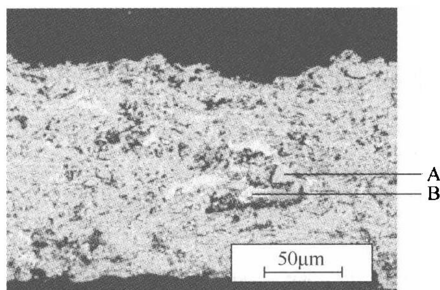


图8-47 氩气下等离子喷涂铟锡氧化物（ITO）涂层的横截面扫描电镜图（背散射电子）（Tului，2003）

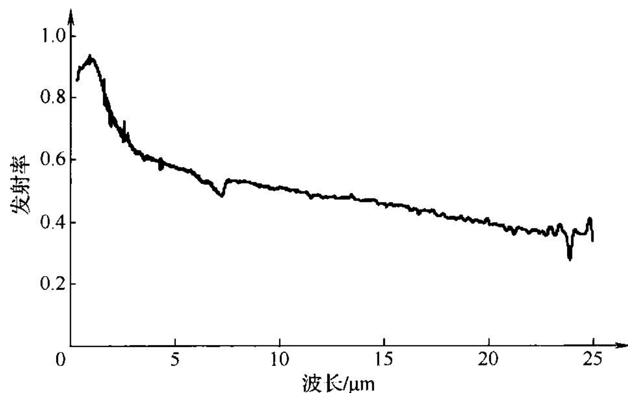


图8-48 惰性气氛喷涂铟锡氧化物（ITO）喷涂层的发射率与波长的关系图（Tului，2003）

• 铝锌氧化物（AZO），即，用喷雾干燥法将ZnO和含有3%和22% Al_2O_3细粉（0.5μm）球化，并在1523K温度下热处理2h（Tului，2003）。氩气下大气等离子弧喷涂层含有ZnO和$ZnAl_2O_4$相，其光学性能接近所规定的值。

8.7 耐蚀性

“腐蚀”是常用来描述金属氧化的一个专业术语，可理解为材料在化学或电化学过程中的损失。在涂层服役的实际工况中，腐蚀常伴随诸如冲蚀或磨损的机械磨损，这种情况有时也称之为摩擦腐蚀。如果把腐蚀分为以下两种类型，对耐蚀防护热喷涂层进行讨论便会变得更容易：

（1）湿腐蚀 用于描述材料在水溶液环境中的失重。这种腐蚀发生在接近于室温的温度下，涂层和基材形成不同类型的原电池（见第7章，第7.6.1节）

（2）热介质腐蚀 热介质腐蚀是涂层或基体与高温气体或液体发生化学反应造成材料的失重（见第7章，第7.6.2节）

8.7.1 溶液腐蚀

通常，金属与合金涂层常用于保护钢材抵抗溶液腐蚀，但复合涂层的应用却日益增多。复合涂层包括：

• 颗粒增强复合涂层，硬质相（碳化物、氧化物）使得涂层耐磨损而金属（合金）基体确保涂层耐液体腐蚀；

• 多层复合涂层，如双层复合涂层包含有不同功能的两层（或多层）涂层。

陶瓷涂层可用于耐液体腐蚀，尤其是生物医用涂层在与人体血液成分相近的模拟体液环境里。

1. 金属

钛、铝、钽和铌是最常用于耐湿腐蚀的金属涂层。表8-36列出了涂层的阳极极化测试结果。研究了一些涂层的抗海水腐蚀能力，如火焰、电弧和高速火焰喷涂的铝涂层（见表8-36中的1、2和6）以及丝材火焰喷涂的钛并经过环氧树脂封孔的涂层（Ishikawa等，1997）。对用真空等离子喷涂的铌和钽涂层，用带保护罩的等离子喷涂方法制备的钛涂层（见表8-36中的3~5）以及采用高速火焰喷涂的钛涂层（Wank等，2005），进行了耐强酸腐蚀试验。许多研究中采用了与涂层同一成分的块体金属板进行了对比试验。典型的喷涂层具有明显高得多的腐蚀电流且有时没有出现钝化区。造成这种现象的原因是由于涂层中存在‘开口的孔隙’，使得电解液很容易通过这些空隙渗透到基体。还发现喷涂层的表面粗糙度对耐蚀行为没有影响（Schwarz等，1997）。在不同喷涂法制备的铝涂层的测试中，发现开路腐蚀电位随时间的变化，这证实了电解液通过涂层渗透的现象（图8-49）。

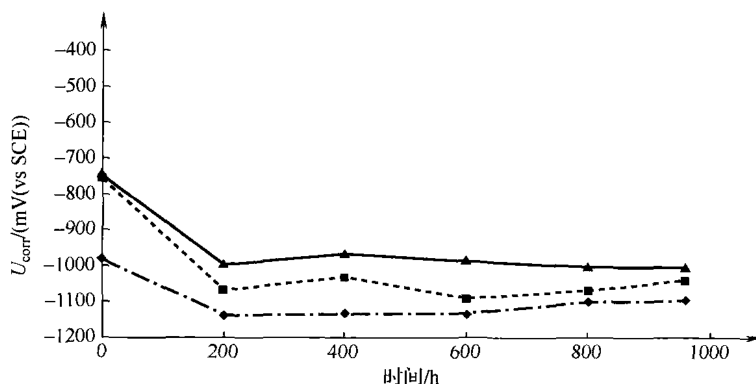


图8-49 使用不同方法热喷涂Al涂层的时间与腐蚀电势的关系（由Schiefler等人，2003报道）

◆—火焰喷涂 ■—电弧喷涂 ▲—使用丝材的HVOF

SCE，饱和甘汞电极。更多的阳极极化试验内容见表8-36. ASM国际M. F. O. Schiefler等人，2003，许可转载，‘Protection of steel components against marine corrosion by thermally sprayed anodic coatings’, in *Thermal Spray* 2003: Advancing the Science, Applying the Technology, C. Moreau and B. Maple (Eds), ASMInternational, Materials Park, OH, USA, pp. 361-370

腐蚀电位跟腐蚀材料与电解液的相互作用有关（形成耐腐蚀的氧化膜）。这种作用达到稳态大约要用200h。采用不同喷涂方法制备的涂层具有不同的腐蚀电位。事实上，火焰喷涂铝涂层的孔隙率低于电弧喷涂铝涂层，其腐蚀电位接近于St37钢基体（测试条件下U_{corr} = -675mV）。

为使涂层“致密化”，可采用以下喷涂后处理方法：

• 环氧树脂封孔，如Ishikawa等人（1997）；

• 电子束重熔，如Kinos等人（1995）。

表 8-36 耐湿腐蚀的热喷涂金属涂层

序号	参考文献	工艺		涂层性质			阳极极化测试结果（见第7章，图7-33）					备注
		后处理	基材	化学成分（质量分数，%）	孔隙率（%）	厚度/μm	水溶液	温度/K	标准电极[①]	U_{corr}/mV	i_{pass}/（μA/cm^2）	
火焰丝材喷涂												
1	Schiefler 等，2003	无	低碳钢，St37	Al，99.5	3	235	1mol/L NaCl	303	SCE	图 8-49	20～100	基材 U_{corr} = -680mV
电弧喷涂												
2	Schiefler 等人，2003	无	低碳钢，St37	Al，99.5	11	200	1mol/L NaCl	303	SCE	图 8-49	无钝化区	基材 U_{corr} = -680mV
真空等离子喷涂												
3	Lugscheider 等人，1985	无	—	Nb	—	250	10% 王水[②]	294	SCE	约 1000	约 800	极化曲线滞后
4	Schwarz 等人，1997	无	St37	Ta	—	600～1500	混合物，$50H_2O + 33HCl + 16.5HNO_3$	293		约 7500	约 1000	—
气保护等离子喷涂												
5	Kinos 等人，1995	无/电子束重熔	低合金钢，AISI4130	Ti，99.5	—	—	1N H_2SO_4，	室温（推测）	Ag/AgCl	约 -350	约 100/0.1～1	硬度 350～290HV
高速火焰丝材喷涂												
6	Schieffler 等人，2003	无	低碳钢，St37	Al，99.5	2	610	1mol/L NaCl	303	SCE	图 8-49	无钝化区	基材 U_{corr} = -680mV

①SCE，标准甘汞电极。

②硝酸和盐酸的混合溶液。

2. 合金

主要研究了合金钢和镍合金涂层的耐湿腐蚀。极化曲线测试结果见表 8-37。常采用的喷涂方法是高速火焰喷涂（见表 8-37 中 2～6）。采用高速火焰喷涂方法制备可获得比同样合金成分的大气等离子喷涂层更高的腐蚀电位（比较表 8-37 中的 1 和 3）。反过来，真空等离子喷涂 316L 不锈钢涂层具有比高速火焰喷涂 2 倍厚涂层更高的 U_{corr} 值和更小的钝化电流（表 8-37 中的 6 和 7）。因此，涂层的低孔隙率似乎成为了提高耐蚀能力的主要因素。这可通过优化喷涂工艺参数来获得，使粒子撞击时能够“完全熔化”（Normand 等人，1998）。新的优化方法是使用飞行测速仪和测温仪来测量粒子速度和温度（Lister 等人，2002）。最后，热喷涂层的耐蚀性要比块状材料差（见表 8-37 中的 6 和 7），通过激光使涂层致密化可提高涂层的耐蚀性。

表 8-37 耐湿腐蚀的热喷涂合金涂层

序号	参考文献	工艺	涂层性质			阳极极化测试结果（见第7章，图7-33）					备注
		基材	化学成分（质量分数,%）	孔隙率（%）	厚度/μm	水溶液	温度/K	标准电极①	U_{corr}/mV	i_{pass}（μA/cm²）	
大气等离子喷涂											
1	Otsubo 等人，2003	—	Fe + 16.2Cr + 30.6Mo + 3.66C + 2B + 0.74Si	—	300 ~ 500	1N HCl	303	SCE	-400	约 1000	非晶结构
高速火焰喷涂											
2	Dorfmann 和 DeBarro，1995	316 不锈钢或者碳钢	Fe + 17Cr + 11Ni + 2.4Mo + 0.03C	—	—	10% HCl	室温（推测）	SCE	不锈钢基体：-393；-403 碳钢基材：-557	不锈钢基体：163；9 碳钢基材：266	—
3	Otsubo 等人，2003	—	Fe + 16.2Cr + 30.6Mo + 3.66C + 2B + 0.74Si	—	300 ~ 500	1N HCl	303	SCE	-250	约 1000	非晶结构
4	Normand 等人，1998	钢	Ni + (27 ~ 31) Cr + 9.2Fe + 0.5Si + 0.5Mn + 0.5Cu + 0.1Co	—	—	1N H_2SO_4	296	硫酸汞电极	-700	30	硬度 368HV
5	Lister 等人，2002	316 不锈钢	哈氏合金 C-22，NI + 13.7Mo + 21.1. Cr + 5.2Fe + 3.0W + 0.54Si	0.7 ~ 2.1	—	10% HCl	室温（推测）	SCE	约 -300	60，锻态 C22 合金：1	颗粒撞击时，T_p = 1638K，v_p = 641m/s
6	Siemard 和 Arsenault，2003	316 不锈钢	316 不锈钢	—	300			SCE	-0.486，不锈钢基材：-0.189	5，不锈钢基材：0.8	—
真空等离子喷涂											
7	Siemard 和 Arsenault，2003	316 不锈钢	316 不锈钢	—	150	3.5% NaCl	室温（推测）	SCE	0.0	0.9	

① SCE，标准甘汞电极。

3. 陶瓷

喷涂态陶瓷涂层几乎不能用于耐湿腐蚀。从本质上说，氧化铝这样的离子氧化物是惰性的，能够提供良好的保护。但是，喷涂的陶瓷涂层具有大量的开放孔隙，这大大降低了它的耐腐蚀能力。通过适当的喷涂后处理工艺可降低涂层的孔隙率。这种处理的一个例子是聚合物浸渗法，如 Dianran 等（1997）将这种方法应用于在 Q235 钢基体大气等离子喷涂 300 ~ 400μm 厚的氧化铝涂层（图 8-50）。

另外一个关于陶瓷涂层与液体间的交互作用的重要研究方向涉及生物医用涂层，如羟基磷灰石、氧化锆、二氧化钛或钙硅石等涂层与模拟体液（SBF）的相互作用。目前应用的两种体液为：

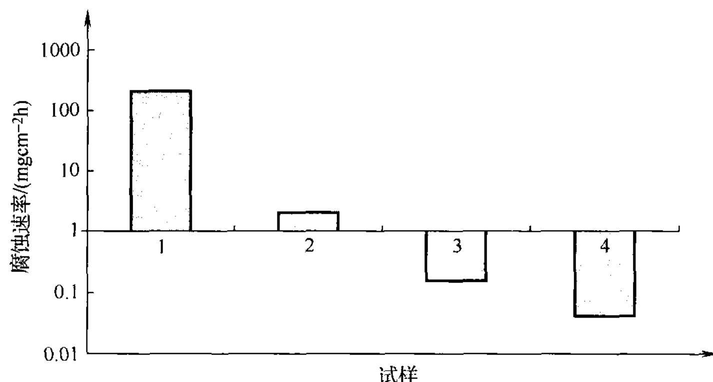


图 8-50　沸腾的 5% 盐酸溶液中，不同材料的腐蚀速率（Dianran 等人，1997）

1—钢基体　2—基体带有喷涂态的 Al_2O_3 涂层　3—基体带有浸聚合物的 Al_2O_3 涂层　4—没有带基体的 Al_2O_3 涂层

这篇论文发表在 *Surf. Coat. Technol.*，89，Y. Dianran，H. Jining，W. Jiahjun，Q. Wanqui 和 M. Jing，'The corrosion behaviour of a plasma-sprayed Al_2O_3 coating in dilute HCl solution'，191-195，版权归 Elsevier（1997）所有

- Kokubo 溶液，由 Kokubo 等人（1990）提出，其成分与人体血液相近；
- Hank's 平衡盐溶液（HBSS），如 Heiman 等人（1998）的研究报道。

表 8-38 给出了大多数文献中使用溶液的成分，而不同陶瓷涂层浸泡于这些溶液的相互作用的研究报道见表 8-39。羟基磷灰石喷涂层出现的现象可归纳如下：

- 非晶相（ACP）和分解相（如 TTCP，α-TCP，β-TCP，表 8-39 中 1，2 和 4）和 CaO（图 8-51）的溶解。测试的涂层和粉末在体液中会形成更多的晶化羟基磷灰石。

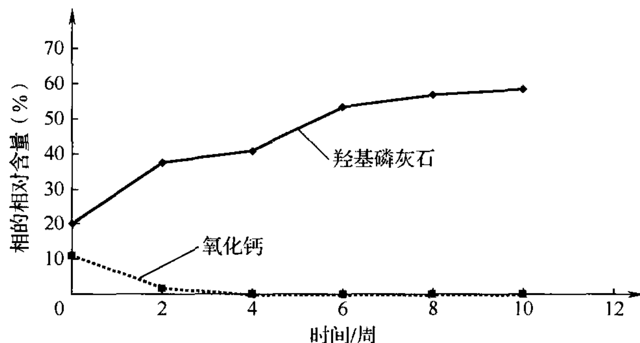


图 8-51　浸泡于模拟体液（SBF）中的磷酸钙涂层中的羟基磷灰石和氧化钙相的相对含量（Kokubo 溶液）与浸泡时间的关系（Kweh 等人，2002）

这篇论文发表在 *Biomaterials*，23，S. W. K. Kweh，K. A. Khor 和 P. Cheang，'An invitro investigation of plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings produced with flame-spheroidized feed stock'，775-785，版权归 Elsevier（2002）所有

- 通过 XRD 和 FTIR 光谱分析观察到，氧化钙和碳酸盐从溶液析出沉淀于涂层上（见表 8-39 中 3 和 4），后者能够通过 OH^- 离子进入溶液形成'脱羟反应'（Haman 等人，1995）。

将等离子喷涂钙硅石、二氧化钛与氧化锆的陶瓷混合物涂层浸泡于模拟体液（SBF）中，12 天后测试结果显示有磷灰石沉淀析出（见表 8-39 中 5）。

表 8-38 模拟体液的成分

序号	Kobubo 溶液（根据 Ohtsuki[①]），pH = 7.4		Hank 平衡盐溶液，pH = 7.0	
	反应剂[②]	数量	反应剂[②]	数量
1	超纯水	0.751	去离子水	11
2	NaCl	7.996 g	NaCl	8.0 g
3	$NaHCO_3$	0.35 g	$MgSO_4$	1.0 g
4	KCl	0.224 g	KCl	0.4 g
5	$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	0.228 g	$CaCl_2$	0.14 g
6	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.305 g	$MgCl_2$	0.10 g
7	1 $kmol/m^3$ HCl	40 cm^3	Na_2HPO_4	0.06 g
8	$CaCl_2$	0.278 g	K_2HPO_4	0.06 g
7	Na_2SO_4	0.071 g	—	—
8	$(CH_2OH)_3CNH_2$	6.057 g	—	—
9	1 $kmol/m^3$ HCl	在 36.5℃调至 pH = 7.25	—	—

①C. Ohtsuki：网址 [http://mswebs.naist.jp/LABs/tanihara/ohtsuki/SBF/index.html]。
②按照调配的先后顺序排列。

表 8-39 热喷涂陶瓷涂层与模拟体液的相互作用

序号	参考文献	喷涂粉末		喷涂涂层		与模拟体液的相互作用			备注
		化学成分（质量分数,%）	尺寸/μm	喷涂方法	喷涂态涂层的物相	溶液	浸泡时间	结晶相的变化	
羟基磷灰石[①]									
1	Kweh 等人，2002	HA	+20 − 45	大气等离子喷涂	HA，TTCP，CaO，β-TCP，$CaCO_3$，ACP	Kokubo 溶液	2，4，6，8，10 周	见图 8-51	
2	Sun 等人，2005		+10 − 20 和 +60 − 80		HA，TTCP，α-TCP，ACP		1，2 周	ACP 溶解，TTCP 和 α-TCP 相减少	初始喷涂粉末具有更大的粒度；颗粒喷入水中进行 XRD 分析；XRD 分析，SEM 分析
3	Haman 等人，1995		Amdry™ 6021	大气等离子喷涂和真空等离子喷涂	—	HBSS	1，2，4 周	从熔液中析出结晶相	
4	Haman 等人，1995		+15 − 118	高速火焰喷涂	HA，α-TCP，β-TCP，		3h，3 天，6 天，9 天，12 天，2 周，3 周，4 周，8 周，12 周	ACP 含量降低，溶液中 CaO 离子和碳酸盐析出，β-TCP 溶解	
硅灰石和氧化钛									
5	Ding 等人，2004	硅灰石 + $30TiO_2$	—	大气等离子喷涂	硅灰石，少量 TiO_2	Kokubo 溶液	12 天，14 天	析出含 HA 的碳酸盐	—

①喷涂的磷酸钙涂层中的晶体相在第 6 章，6.3.1 节中有讨论。

4. 复合涂层

研究了两种类型的复合涂层用于耐湿腐蚀：

（1）多层复合涂层　两层或多层具有不同功能的涂层。Ishikawa 等人（1998）采用火焰喷涂在碳钢基体制备了底层为 Ni20Cr，盖面层为 Al 的涂层。涂层在模拟植物油溶液中具有优良的耐蚀性。表层涂层为阳极起‘牺牲’作用，而底层的作用是减小被保护的面积并增强与基体的结合。另外一个双层体系的例子是 Tokaji 等（1996）采用大气等离子喷涂技术在 S45C 钢基体上制备了 WC+12% Co（表层）和 Al+2% Zn（底层）。测试了这种涂层在 3% NaCl 溶液中抗旋转-弯曲疲劳性能，结果表明在较低应力水平（不超过 200MPa），涂层耐蚀性是有效的。

（2）颗粒增强复合涂层　即两种或多种不同材料的混合物涂层。含碳化物、金属或合金粘结相的金属陶瓷涂层是最常用的耐湿腐蚀涂层。这些研究的部分结果如表 8-40 所示。颗粒增强复合涂层要求涂层非常致密，这就是常采用高速火焰喷涂的原因。通常，为保证复合涂层的耐湿腐蚀性能，它们的基体采用金属或者合金。金属如 Ni，Cr，Co（表 8-40 中 1~4，6 和 7），合金如 NiCrSiB（表 8-40 中 2）。研究用的电解液是碱性、酸性溶液或者海水。可抵抗所有介质腐蚀的成分必须是优化的具有合适成分的合金（表 8-40 中 5~7）。碳化物增强的涂层可提高“腐蚀零件”的耐摩擦或磨损性能（Guilemany 等人，1998）。这种类型的涂层可与镀铬涂层媲美（Kirsten 等人，2005）。

表 8-40　耐湿腐蚀的高速火焰喷涂复合涂层

序号	参考文献	基材	涂层性质		阳极极化测试结果（见第 7 章，图 7-33）					备　注
			化学成分（质量分数，%）	厚度/μm	水溶液	温度/K	标准电极①	U_{corr}/mV	i_{pass}/（$\mu A/cm^2$）	
1	Inaba 等人，1995	碳钢 JIS-SS400	Cr_3C_2 + 16Ni + 4Cr	200	1M NaOH	323	Ag/AgCl	-270	无钝化区	基材 U_{corr} = -680mV
2			WC+20Cr+7Ni	300				-750	小于 10^3	
3	Neville 和 Hodgkiess，1996	不锈钢 UNSS32760	WC+50NiCrSiB 即 Ni+45W+7Cr+3.4C+2.2Si+1.3B	300	海水	291/323	SCE	约 -400	很小钝化电流，U_{pitt} = 840mV/100mV	—
4			WC+10Co+4Cr					约 -600	小电流/约 80	
5	Kirsten 等人，2005	低碳钢，S235RJ	WC+45Cr+18（Ni，Cr，Co）-	1M NaCl	室温（推测）			-233；-266；（-748）	—	1260~1370HV3；2h 后出现 U_{corr}；在电解液 12h 后；基材在电解液中 2h 后出现（U_{corr}）
6				0.5M H_2SO_4				-236；-255；（-467）		
7				1M NaOH				-307；-281；（-417）		

①SCE，标准甘汞电极。

8.7.2 热介质腐蚀

一些有关耐热腐蚀涂层的研究主要与下面的应用有关：

- 用于航空发动机和陆上燃汽轮机的热障涂层；
- 液体-金属集装箱；
- 垃圾焚烧炉。

热障涂层通常设计为双层结构，表面涂层常用 Y_2O_3稳定 ZrO_2的 YSZ 涂层，底层为 MCrAlY 合金（M＝Ni，Co，Fe）。底层必须有抗氧化或硫化的热腐蚀能力，盖面层则与如 Na，S，V，Pb 和 P 这些燃料杂质以及海洋环境中的 NaCl（盐）相互接触（Jones，1997）。热障涂层的失效与下列因素有关：

- 热应力导致的热疲劳，热流作用于不同热膨胀系数的热障涂层，使其产生热应力并导致涂层的剥落（表 8-41 中 1）。
- 底层合金涂层氧化及形成简单氧化物，如 Al_2O_3，Y_2O_3与 NiO，或复合氧化物，如 $NiO\cdot Al_2O_3$和 $Al_5Y_3O_{12}$（表 8-41 中 3 和 4）。
- 氧化，在等温测试时，氧化具有抛物线特征（见第 7 章，图 7-34）
- 热循环测试中，氧化导致涂层‘破裂’（图 8-52）。

表 8-41 热喷涂涂层的热介质腐蚀行为

序号	参考文献	涂层					热腐蚀试验				备注
		喷涂方法	后处理	化学成分（质量分数，%）	厚度/μm	基材	类型	温度/K	气氛	增重/(mg/cm²)	
1	Haynes 等人，1996	VPS	无	Ni＋22Cr＋10Al＋Y	150	Rene N5		每循环：空气中加热至 1420，15min 后在 360 冷却 30min	空气	349 次循环后剥落	双层 TBC
2		APS		$ZrO_2+7.5Y_2O_3$	250						
3	Brandl 等人，1996	VPS	无	NiCoCrAlY，含 12Al	—	钢	绝热	1323	空气	350h 后 3	形成氧化皮
4	Brandl 等人，1997	HVOF	无	NiCoCrAlYRe，含 12Al	—	—	—	—	He＋10%空气（体积分数）	1500h 后 0.7	
5	Tsai 和 Tsai，1995	APS	无	Ni＋22Cr＋10Al＋1Y	60	哈氏合金	热循环	每循环：1370 加热 1h 后室温冷却 10min	空气	图 8-52	双层 TBC
6			激光处理	$ZrO_2+12Y_2O_3$	220						

热障涂层循环氧化首先导致了氧化膜的生成（图 8-51 中 1～5 循环），接着氧化物脱落造成涂层失重（图中喷涂态涂层热循环次数超过 6 次，而经激光釉化处理后的涂层循环超过 27 次时）。通过激光致密化处理过的表面涂层为底层提供了较好的抗氧化

保护并延缓了涂层的脱落。

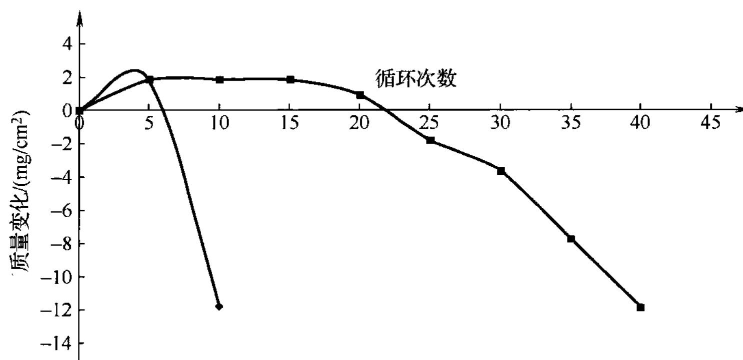


图 8-52 由 YSZ 表面涂层和 NiCrAlY 底层组成的双层热障涂层的热腐蚀性能测试的循环氧化的动力曲线（Tsai 和 Tsai，1995）

这篇论文发表在 *Surf. Coat. Technol.*，*71*，H. L. Tsai 和 P. C. Tsai，'Performance oflaser-glazed plasma sprayed（ZrO_2-12% Y_2O_3）/（Ni-22% Cr-10% Al-1% Y）thermal barrie rcoatings in cyclic oxidation test'，版权归 Elsevier（1995）所有

用于耐热腐蚀的 MCrAlY 合金涂层应该是致密的，通常采用真空等离子喷涂（表 8-41 中 1 和 3）或 HVOF 喷涂（表 8-41 中 4）（Serghini 和 Dallaire，2000）。燃气轮机用热障涂层要接触到燃料燃烧所生成的腐蚀产物。这些腐蚀物是燃料杂质通过以下反应形成（Jones，1997）：



$$Na_2O + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 \tag{8.6}$$



$$Na_2O + V_2O_5 \rightarrow 2NaVO_3 \tag{8.7}$$

这两类反应产物是盐，它在熔化状态时可渗入热障涂层内并与底层合金层接触。Longa-Nava 等（1995）测试了 CrNiMoSiB 合金在温度 1173K 时抗 V_2O_5-Na_2SO_4熔盐薄膜浸蚀的耐蚀性。这些研究证实了采用真空等离子喷涂后 CO_2激光处理的涂层耐蚀性能最好。

（1）液态金属腐蚀　Stavros（1996）进行了耐液态金属腐蚀的试验。他采用爆炸喷涂和 HVOF 喷涂技术制备 WC 增强复合涂层，用于抵抗温度为 723 ~ 753K 的抗熔融 Zn 腐蚀和温度为 863 ~ 973K 的抗 Al-Zn 腐蚀试验，测试时间 1000h，研究发现爆炸喷涂制备的 WC-Co 涂层具有良好的抗液态金属腐蚀性能。

（2）抗熔融煤灰腐蚀　Hidaka 等（1995）研究有关抗熔融煤灰腐蚀的涂层。研究采用 APS 和 HVOF 喷涂技术，在不锈钢基体上制备了厚 300μm，以 Ni 为主、含少量 Mo、B、Mn、Cu 和 Si 的合金不同成分的涂层，并在温度为 1173 ~ 1223K 的垃圾焚烧炉内进行了为期 10min 至 20 天的腐蚀试验。发现采用 HVOF 喷涂技术制备的成分为 Cr + 38% Ni + 2.5% Mo + 1% Si + 0.5% B（质量分数）涂层在所有测试试样中具有最好的耐蚀性能。

参 考 文 献

[1] Adachi, M., Tani, K., Harada, Y. and Ogino, K. (2001). Cavitation erosion resistance of Co-based alloy thermally sprayed coatings, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1085–1088.

[2] Adam, P. (1977). Merkmale thermischer Spritzverfahren und Ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Schichten-Verfahrenstechnische Gesichtspunkten, *VDI Ber.*, 333, 97–103.

[3] Akani, M., Bouree, J.E., Suryanarayanan, R., Rodot, M., Brun, G. and Caymax, M. (1987a). Diffusion length measurements on plasma sprayed polycrystalline silicon substrates and on silicon grown on them by CVD, *Solar Cells*, 22, 97–101.

[4] Akani, M, Suryanarayanan, R. and Brun, G. (1987b). Resistivity and photoconductivity of plasma sprayed polycrystalline silicon. *Thin Solid Films*, **151**, 343–353.

[5] Alaee, M.S. (1989). Investigation of the oxidation behaviour of plasma sprayed silicon layers, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 7.

[6] Alaee, M.S., Hashemi, T. and Hogarth, C.A. (1983). Plasma sprayed silicon as a possible base material of low cost solar cells, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2, 490–494.

[7] Almond, D.P. (1989). Introduction to high temperature superconductors and the prospects of plasma spraying, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference* The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 101.

[8] Alonso, F., Fagoaga, I., Liceaga, F. and Oregui, P. (1991). Characterization of plasma sprayed SiC cermets, in *2nd Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, S. Blum-Sandmaier, H. Eschnauer, P. Huber, and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 175–181.

[9] Ananthapagmanabhan, P.V., Sreekumar, K.P., Ravidran, P.V. and Venkatramani, N. (1993). Effect of oxygen pick-up on the properties of plasma sprayed diboride coatings. *Thin Solid Films*, **224**, 148–152.

[10] Anderson, J.C., Smyth, R.T. and Weidmann, E.J. (1973). Third harmonic index measurements on printed and sprayed thick films, in *Proceedings of the Conference on Hybrid Microelectronics*, Cantebury, UK, 25–27 September, pp. 251–258.

[11] Andrews, C.W.D. and Fuller, B.A. (1974). The deposition of ferrites by arc plasma spraying, *Surf. J.*, 4, 1–4.

[12] Andrews, C.W.D. and Fuller, B.A. (1975). The effect of substrate materials and powder type on the properties of plasma sprayed ferrite, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1771–1778.

[13] Andrews, C.W.D. and Preece, I. (1973). Plasma sprayed nickel-zinc ferrites, in *Proceedings of the Conference on Video and Data Recording IERE*, Birmingham, UK, pp. 295–302.

[14] Andrews, C.W.D., Fuller, B.A. and Preece, I. (1974). Observation of arc-plasma sprayed ferrite films on alumina substrates, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 856–858.

[15] Antou, G., Hlawka, F., Cornet, A., Becker, C., Ruch, D. and Riche, A. (2006). *In situ* laser remelted thermal barrier coatings: thermophysical properties, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 6062–6072.

[16] Arsenault, B., Immarigeon, J.P., Parameswaran, V.R., Hawthorne, H. and Legoux, J.G. (1998). Slurry and dry erosion of high velocity oxy-fuel thermal spray coatings, in *Thermal Spray, Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.) ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 231–236.

[17] Asthana, A., Han, P.D., Falter, L.M., Payne, D.A., Hilto, G.C. and Van Harlingen, D.J. (1988). Superconducting coatings in the system Bi–Ca–Sr–Cu–O prepared by plasma spraying, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 799–801.

[18] Babbit, R.W. (1976). Arc plasma fabrication of ferrite-dielectric composites, *Ceram. Bull.*, 55, 566–571.

[19] Bamberskij, M.V., Granik, V.A., Poluszczenko, O.L., Virnik, A.M., Roszczin, B.V., Uspenskij, M.N. and Artemev, N.A.(1978). On transformations of the ferrites by APS, *Fiz. Chim. Obrab. Mater.*, 4, 49–54 (in Russian).

[20] Barbezat, G., Hochstrasser, J. and Nicoll, A.R. (1991). Caractérisation et contrôle des revêtements déposés par projection thermique, Plasma Technik, AG, Wohlen, Switzerland, unpublished results.

[21] Barbezat, G., Nicoll, A. and Sickinger, A. (1993). Abrasion, erosion and scuffing resistance of carbide and oxide ceramic thermal sprayed coatings for different applications,

Wear, **162–164**, 529–537.

[22] Bardal, E., Molde, P. and Eggen, T.G. (1973). Arc and flame sprayed aluminium and zinc coatings on mild steel, *Br. Corr. J.*, 8, 15–19.

[23] Bardal, E., Eggen, T.G., Rogne, T. and Solem, T. (1995). The erosion and corrosion properties of thermal spray and other coatings, in *Thermal Spraying: Current Status and Future Trends*, A. Ohmori (Ed.), *High Temperature Society of* Japan, Osaka, Japan, pp. 645–650.

[24] Bartlett, A.H. and Dal Maschio, R. (1995). Failure mechanism of a zirconia-8 wt% yttria thermal barrier coating, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1018–1024.

[25] Beczkowiak, J. (1991). Characterization and selection of powders for thermal spraying, in *2nd Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, S. Blum-Sandmaier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 323–331.

[26] Beczkowiak, J., Fischer, J. and Schwier, G. (1993). Cermets für das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, in *Proceedings of Thermal Spray'93 Conference*, Vol. 152, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 32–36.

[27] Belt, R.F. and Florio, G.C. (1972). Permeability and temperature coefficient changes in hot pressed flame sprayed NiZn ferrites, *Ceram. Bull.*, 51, 523–526.

[28] Berndt, C.C. (1986). Determination of material properties of ceramic coatings, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 149–158.

[29] Berndt, C.C. and Herman, H. (1983). Properties and phase studies of plasma sprayed Y-stabilized zirconia thermal barrier coatings, in *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference Essen*, Vol. 80, DVS-Berichte, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 175–179.

[30] Berndt, C.C. and McPherson, R. (1980). A fracture mechanics approach to the adhesion of flame and plasma sprayed coatings, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 310–316.

[31] Berndt, C.C. and Yi, P. (1987). Strength enhancement of plasma sprayed coatings, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 297–309.

[32] Berndt, C.C. and Yi, J.H. (1989). Composite plasma sprayed coatings, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 2.

[33] Boganov, A.G., Pirogov, Yu.A. and Makarov, L.P. (1965). Investigation of the effective thermal conductivity and total emissivity of heat resistant ceramic coatings, *Teplofiz. Vys. Temper.*, 3, 64–69 (in Russian).

[34] Boire-Lavigne, S., Moreau, C. and Saint-Jacques, R.G. (1995). The relationship between the microstructure and thermal diffusivity of plasma-sprayed tungsten coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 4, 261–267.

[35] Boivin, J.C. and Mairesse, G. (1998). Recent meterial development in fast oxide ion conductors, *Chem. Mater.*, **10**, 2870–2888.

[36] Borisov, Y., Korzhyk, V. and Revo, S. (1998). Electric and magnetic properties of thermal spray coatings with an amorphous structure, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International Materials Park, OH, USA, pp. 687–691.

[37] Box, G.E.P and Draper, N.R.D. (1987). *Empirical Model Building and Response Surface Methodology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.

[38] Braguier, M., Bejat, J., Tueta, R, Verna, M., Aubin, G. and Naturel, C. (1973). Improvements of plasma spraying processes for hybrid microelectronics, in *Proceedings of Conference on Hybrid Microelectronics*, Cantebury, UK, 25–27 September, pp. 15–37.

[39] Brandl, W., Grabke, H.J., Toma, D. and Krüger, J. (1996). The oxidation behaviour of sprayed McrAlY coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **86–87**, 41–47.

[40] Brandl, W., Toma, D., Krüger, J., Grabke, H.J. and Matthäus, G. (1997). The oxidation behaviour of HVOF thermal-sprayed MCrAlY coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **94–95**, 21–26.

[41] Brandon, J.R. and Taylor, R. (1991a). Phase stability of zirconia based thermal barrier coatings, Part I. Zirconia-yttria alloys, *Surf. Coat. Technol.*, **46**, 75–90.

[42] Brandon, J.R. and Taylor, R. (1991b). Phase stability of zirconia based thermal barrier coatings. Part II. zirconia–ceria alloys, *Surf. Coat. Technol.*, **46**, 81–101.

[43] Brandt, R., Neuer, G. and Wörner, B. (1979). Thermophysical properties of plasma sprayed materials, *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.*, **16**, 309–316.

[44] Brandt, R., Pawlowski, L., Neuer, G. and Fauchais, P. (1986). Specific heat and thermal conductivity of plasma stabilized yttria-stabilized zirconia and NiAl, NiCrAl, NiCrAlY, NiCoCrAlY coatings, *High Temp. High Press.*, **18**, 65–67.

[45] Brantner, H.P. Pippan, R. and Prantl, W. (2003). Local and global fracture toughness of flame sprayed molybdenum coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, **12**, 560–571.

[46] Brown, L., Herman, H. and MacCrone, R.K. (1986). Plasma sprayed insulated metal substrates, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 507–512.

[47] Buchmann, M. and Gadow, R. (2001). Mechanical and tribological characterization of APS and HVOF sprayed TiO_2 coatings on light metals, in *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, C.C. Berndt, K.A. Khor and E. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1003–1008.

[48] Bull, S.J., Kingswell, R. and Scott, K.T. (1996). The sliding wear of plasma sprayed alumina, *Surf. Coat. Technol.*, **82**, 218–225.

[49] Buzovkina, T.B., Sokolova, T.V., Obuchov, A.N., Vspenska, P.I. and Degen, M.G. (1972). Influence of microstructure and temperature on effective thermal conductivity in plasma sprayed alumina, *Teplof. Vys. Temper.*, **10**, 395–399 (in Russian).

[50] Chandler, P.E. (1989). High T_c superconductors – the role of plasma spraying, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 93.

[51] Chen, Z.J., Herman, H. and Safai, S. (1993a). The structure and properties of VPS NiAl and NiAl–B, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications*, C.C. Berndt and T.F. Bernecki (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 525–530.

[52] Chen, P.S., Sanders, J.H., Zimmerman, F.R. and Liaw, Y.K. (1993b). Mechanical properties and microstructure of vacuum plasma sprayed NARloy-Z, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications*, C.C. Berndt and T.F. Bernecki (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 549–553.

[53] Cheney, R.F., Port, D.J. and Lafferty, W.D. (1978). Plasma sprayed coatings, *Eng. Mater. Des.*, March, 25–27.

[54] Cherigui, M. (2005). Réalisation par projection thermique de revêtements amorphes et nanocristallines destinés au blindage magnétique, *PhD Thesis*, Belfort-Montbéliard University of Technology, Belfort, France.

[55] Chiodelli, G., Magistris, A., Scagliotti, M. and Parmigiani, F. (1988). Electrical properties of plasma sprayed yttria stbilized zirconia coatings, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1159–1163.

[56] Chuanxian, D. and Bingtang, H. (1988). Structure and properties of chromium oxide coatings, in *Proceedings of the International Symposium on Advanced Thermal Spraying Technology and Allied Coatings*, Osaka, Japan, 13–15 May, pp. 341–345.

[57] Chuanxian, D., Bingtang, H. and Huiling, L.(1984). Plasma sprayed wear resistant and cermet coating materials, *Thin Solid Films*, **118**, 485–493.

[58] Cliche, G. and Dallaire, S. (1991). Synthesis and deposition of TiC–Fe coatings by plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, **46**, 199–206.

[59] Cook, L.S., Wolfenden, A. and Brindley, W.J. (1994). Temperature dependence of dynamic Young's modulus and internal friction in LPPS NiCrAlY, *J. Mater. Sci*, **29**, 5104–5108.

[60] Cosack, T., Pawlowski, L., Schneiderbanger, S. and Sturlese, S. (1992). Thermal barrier coatings on turbine blades by plasma spraying with improved cooling, in *Proceedings of the 37th ASME International Gas Turbine and Aeroengineering Congress and Exposition*, Cologne, Germany, 1–4 June Paper 92-GT-319.

[61] Ctibor, P., Rohan, P., Neufuss, K., Kolman, B., Dubsky, J. and Chraska, P. (2000). Plasma

spraying of titanates, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 945–950.

[62] Ctibor, P., Sedlacek, J., Neufuss, K., Dubsky, J. and Chraska, P. (2002). Study of dielectric propertis of plasma sprayed silicates at low voltage, in *Proceedings of the International Thermal Spray, Conference 2002*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 617–621.

[63] Dallaire, S. and Levert, H. (1997). Erosion resistance of arc sprayed coatings to iron ore at 25°C and 330°C, in *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 65–73.

[64] Daniault, J. (1981). Réfractaires projetés au plasma, in *Proceedings of Journées d'Etudes Industrielles*, Versailles, France, 6–7 May, Comité Français d'Electrothermie, Paris, France, pp. 1–16.

[65] De Bonte, M., Economou, S.N., Celis, J.P., Roos, J.R., Lugscheider, E., Limbach, R. and Smith, R.W. (1993). Wear bahaviour of plasma sprayed ceramic coatings: laboratory ball-on-disk testing, in *Thermische Sprtizkonferenz TS93*, Vol. 152, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 447–449.

[66] Dent, A.H., Patel, A.S., Gutleber, J., Sampath, S., Herman, H. and Tormey, E. (2000). Structure-dielectric behaviour in HVOF sprayed $BaTiO_3$, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 495–500.

[67] De Palo, S., Usmani, S., Sampath, S., Sordelet, D.J., and Besser, M. (1997). Friction and wear behaviour of thermally sprayed Al–Cu–Fe quasicrystal coatings, in *Thermal Spray. A United Forum for Scientific and Technological Advances*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 135–139.

[68] Desplanches, G. (1988). A study of plasma sprayed coatings for use in internal combustion alternative engines, in *Proceedings of the 1st Plasma Technik Symposium*, Vol. 1, Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll and S. Sandmeier (Eds), Plasma-Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 193–203.

[69] Dianran Y., Jining, H., Jianjun, W., Wanqui, Q. and Jing, M. (1997). The corrosion behaviour of a plasma spraying Al_2O_3 coating in dilute HCl solution, *Surf. Coat. Technol.*, 89, 191–195.

[70] Ding, C., Liu, X. and Zheng, X. (2004). Bioactivity and biocompatibility of plasma sprayed ceramic coatings, in *Proceedings of International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN-3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[71] Dooling, T.A. and Cook, D.C. (1991). Phase changes in plasma sprayed zinc-nickel ferrites, *J. Appl. Phys.*, 69, 5355–5357.

[72] Dorfman, M.R. and De Barro, J.A. (1995). Development and applications of corrosion resistant thermal sprayed coatings, in *Thermal Spraying: Current Status and Future Trends*, A. Ohmori (Ed.), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 567–572.

[73] Douglas, R. (1993). Coded-colour ceramic coatings, *Adv. Mater. Process.*, 142, 4.

[74] Dyshlovenko, S., Pawlowski, L., Roussel, P., Murano, D. and Le Maguer, A. (2006). Relationship between plasma spray operational parameters and microstructure of hydroxyapatite coatings and powder sprayed into water, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 3845–3855.

[75] Eaton, H.E. and Novak, R.C. (1986). Sintering studies of plasma-sprayed zirconia, *Surf. Coat. Technol.*, 32, 227–236.

[76] Eerola, M. (1993). Flame spraying copper on glass, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72, 48–52.

[77] Eronen, V., Ahmaniemi, S., Niemi, K. and Vuoristo, P. (2005). Microwear in thermally sprayed hard coatings by different abrasives, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '05*, E. Lugscheider (Ed.), CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[78] Elyard, C.A., Connolly, D.J. and Lambert, R. (1975). The properties of polycrystalline

barium titanate fabricated by arc plasma spraying, *Spec. Ceram.*, 6, 79–90.

[79] Fedorchenko, I.M. (Ed.) (1977). *Encyclopedia of Inorganic Materials*, Principal Redaction of Ukrainian Soviet Encyclopedia, Kiev, Ukraine (in Russian).

[80] Fiedler, H.C. (1984). The effect of structure on the thermal conductivity of plasma sprayed alumina, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 30, 173–180.

[81] Föhl, J., Weißenberg, T. and Wiedemeyer, J. (1988). General aspects for tribological applications of hard particle coatings, in *1st Plasma Technik Symposium*, Vol. 3, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll and S. Sandmeier (Eds), Plasma-Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 23–34.

[82] Funk, W., Goebe, F. and Mauz, M. (1988). The influence of substrate temperature on the bond strength of plasma sprayed oxide ceramics, in *1st Plasma Technik Symposium*, Vol. 1, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll and S. Sandmeier (Eds), Plasma-Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 59–66.

[83] Gansert, D., Lugscheider, E., and Müller, U. (1990). High power plasma spraying of oxide ceramics, in *Thermal Spray Research and Applications*, T.F. Bernecki (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 517–520.

[84] Gärtner, F., Kreye, H., Klassen, T. and Bormann, R. (1999). Titanium carbide based cermets for thermal spray applications, in *Euromat 99*, Vol. 12, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 213–218 (Published 2000).

[85] Gärtner, F., Kreye, H., Borck, V. and Krömmer, W. (2000). The effect of oxidation on microstructure and properties of TiC based cermet coatings, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 463–469.

[86] Gärtner, F., Stoltenhoff, T., Schmidt, T. and Kreye, H. (2005). The cold spray process and its potential for industrial applications, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference' 05*, E. Lugscheider (Ed.), CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[87] Gärtner, F., Stoltenhoff, T., Voyer, J., Kreye, H., Riekehr, S. and Koçak, M. (2006). Mechanical properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 6770–6782.

[88] Gault, C., Boilevin, S. and Desplanches, G. (1988). Elastic properties of ceramic and ceramic metal composite thermal barrier coatings, *Sci. Ceram.*, 14, 389–394.

[89] Gitzhofer, F., Pawlowski, L., Lombard, D., Martin, C., Kaczmarek, R. and Boulos, M. (1985). The apparent thermal diffusivity and thermal contact resistance in plasma sprayed multicoatings, *High Temp. High Press.*, 18, 563–573.

[90] Grot, A.S. and Martyn, J.K. (1981). Behaviour of plasma sprayed ceramic thermal barrier coatings for gas turbine applications, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60, 807–811.

[91] Gudmundsson, B., Jacobson, B.E., Berglin, L., L'Estrade, L. and Gruner, H. (1988). Microstructure and erosion resistance of vacuum plasma sprayed CoNiCrAlY/Al_2O_3 composite coatings, in *1st Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll and S. Sandmeier (Eds), Plasma-Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 105–114.

[92] Guessasma, S., Montavon, G. and Coddet, C. (2002). On the neuronal network concept to describe the thermal spray deposition process: an introduction, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'2002*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 435–439.

[93] Guilemany, J.M., De Paco, J.M., Miguel, J.R., Sanchez, J. and Smith P. (1998). Corrosion resistance HVOF coatings based upon TiC + NiTi and (Ti, W)C+Ni, in *Thermal Spray, Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 57–61.

[94] Guo, D.Z., Li, F.L., Wang, J.Y. and Sun, J.S. (1995). Effects of post-coating processing on structure and erosive wear characteristics of flame and plasma spray coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 73, 73–78.

[95] Habig, K.-H., Liedtke, D., Münz, W.-D., Röser, K. and Wahl, G. (1985). Eigenschaften von Verschleiß-Schutzschichten auf Stählen, in *41 Härterei-Kolloquium*, Wiesbaden,

Germany, 9–11 October, pp. 1–10.

[96] Häßler, W., Fischer, K., Eckart, G. and Oswald, A. (1993). Herstallung und Eigenschaften von plasmagespritzten PZT-Schichten, in *Proceedings of Thermal Spray'93 Conference*, Vol. 192, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 421–423.

[97] Häßler, W., Thielsch, R. and Mattern, N. (1995). Structure and electrical properties of PZT thick films produced by plasma spraying, *Mater. Lett.*, **24**, 387–391.

[98] Haman, J.D., Lucas, L.C. and Crawmer, D. (1995). Characterization of high velocity oxy-fuel combustion sprayed hydroxyapatite, *Biomaterials*, **16**, 229–237.

[99] Harris, D.H. and Janowiecki, R.J. (1970). Arc plasma deposits may yield some big microwave dividends, *Electronics*, **2**, 108–115.

[100] Harris, D.H., Janowiecki, R., Wilson, M.C., Semler, C.E., Cheng, J.T. and Cohen, J. (1969). Arc plasma deposition of magnesium manganese ferrites, in *Proceedings of the Fall Meeting of the Electronics Division of the American Ceramic Society*, Boston, MA, USA, 17 September, pp. 1–19.

[101] Hawthorne, H.M., Erickson, L.C., Ross, D., Tai, H. and Troczynski, T. (1997). The microstructure dependence of wear and indentation behaviour of some plasma-sprayed alumina coatings, *Wear*, **203–204**, 709–714.

[102] Haynes, J.A., Rigney, E.D., Ferber, M.K. and Porter, W.D. (1996). Oxidation and degradation of a plasma-sprayed thermal barrier coating system, *Surf. Coat. Technol.*, **86–87**, 102–108.

[103] Heimann, R.B., Kurzweg, H., Ivey, G.G. and Wayman, M.L. (1998). Microstructural and *in vitro* chemical investigations into plasma-sprayed bioceramic coatings, *J. Biomed. Mater. Res.*, **43**, 441–450.

[104] Heimann, R.B., Graßmann, O., Zumbrink, T. and Jennissen, H.P. (2001). Biometic processes during *in vitro* leaching of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings for endoprosthetic applications, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **32**, 913–921.

[105] Heintze, G. and McPherson, R. (1988). Thermally sprayed Y–Ba–Cu–O superconductor, *Mater. Sci. Forum*, **34–36**, 345–349.

[106] Hidaka, K., Tanaka, K., Nishimura, S. and Kawarada, K. (1995). Hot corrosion resistance of a chromium-based alloy coating, in *Thermal Spraying: Current Status and Future Trends*, A. Ohmori (Ed.), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 609–614.

[107] Hoffmann, K., Hausdorf, L. and Süß, T. (1993). Plasmaspritzen von C/Al-Verbundwerkstoffen-Herstellung und Eigenschaften, in *Thermische Spritzkonferenz TS90*, Vol. 152, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 440–441.

[108] Houck, D.L. and Whisenant, W. (1987). Wear resistance of five molybdenum-containing plasma sprayed coatings, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 55–61.

[109] Howard, S.J. and Clyne, T.W. (1991). Interfacial fracture toughness of vacuum plasma sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **45**, 333–342.

[110] Ibrahim, A., Lima, R.S., Marple, B.R. and Berndt, C.C. (2005). Fatigue and mechanical properties of nanostructured vs. conventional titania coatings, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'2005*, E. Lugscheider (Ed.), CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[111] Inaba, M., Tani, K., Harada, Y., Nakahira, A., Tomita, T. and Takatani, Y. (1995). Corrosion behaviour of carbide cermet sprayed coating in alkaline aqueous solution, in *Thermal Spraying: Current Status and Future Trends*, A. Ohmori (Ed.), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 791–796.

[112] Iordanova, I., Forcey, K.S., Gergov, B. and Bojinov, V. (1995). Characterization of flame-sprayed and plasma-sprayed pure metallic and alloyed coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **72**, 23–29.

[113] Ishikawa, K., Suzuki, T., Kitamura, Y. and Tobe, S. (1997). Corrosion resistance of thermal sprayd titanium oxide with resin seal in chloride solution, in *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, ASM International, Materials

Park, OH, USA, pp. 203–208.

[114] Ishikawa, K., Suzuki, T., Tobe, S. and Kitamura, Y. (1998). Resistance of thermally sprayed duplex coatings composed of Al and NiCr alloy against aqueous corrosion, in *Thermal Spray, Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 31–35.

[115] Ishikawa, Y., Kawakita, J., Osawa, S., Itsukaichi, T., Sakamoto, Y., Takaya, M. and Kuroda, S. (2005). Evaluation of corrosion and wear resistance of hard cermet coatings sprayed using an improved HVOF process, *J. Therm. Spray Technol.*, **14** , 384–390.

[116] Itoh, A. and Clyne T.W. (1995). Initiation and propagation of interfacial cracks during spontaneous debonding of thermally sprayed coatings, in *Advances in Thermal Spray Science and Technology*, C.C. Berndt and C. Coddet (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 425–431.

[117] Iwamoto, N., Makino, Y., Umesaki, N., Endo, S. and Kobayashi, H. (1983). The effect of pretreatments of metals on bond adhesion, in *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 18–20.

[118] Jadhav, A.D., Padture, N.P., Jordan, E.H., Gell, M., Miranzo, P. and Fuller Jr, E.R. (2006). Low thermal conductivity plasma-sprayed thermal barrier coatings with engineered microstructures, *Acta Mater.*, 54, 3343–3349.

[119] Janowiecki, R.J., Wilson, M.C. and Harris, D.H. (1968). Plasma sprayed thermoelectric materials research, Technical Report AFAPL-TR-68-29, Monsanto Research Corporation, Dayton, Ohio, USA, (March).

[120] Jarosinski, W.J., Gruninger, M.F. and Londry, C.H. (1993). Characterization of tungsten carbide cobalt powders and HVOF coatings, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications*, C.C. Berndt and T.F. Bernecki (Eds), ASM International, Materials Park, OH, pp. 153–157.

[121] Jin, Y. and Yang, Y. (1996). Tribological behavior of various plasma-sprayed ceramic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **88**, 248–254.

[122] Jones, R.L. (1997). Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, **6**, 77–84.

[123] Joshi, S.V. and Srivastava, M.P. (1993). On the thermal cycling life of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 56, 215–224.

[124] Karimi, A., Verdon, Ch., Martin, J.L. and Schmid, R.K. (1995). Slurry erosion behaviour of thermally sprayed WC-M coatings, *Wear*, **186–187**, 480–486.

[125] Kayali, B., Suryanarayanan, R., Rodot, M., Vardelle, M., Vardelle, A. and Amri, A. (1991). Growth of silicon ribbons from powder using a plasma spray torch, *Thin Solid Films*, 202, 359–372.

[126] Kelly, A. and Macmillan, N.H. (1986). *Strong Solids*, Clarendon Press, Oxford, UK.

[127] Khan, M.S.A. and Clyne, T.W. (1996). Microstructure and abrasion resistance of plasma sprayed cermet coatings, in *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 113–122.

[128] Khatri, S., Smith, R., Jokiel, P., Lugscheider, E. and Bohley, M. (1994). Plasma spraying of high-nitrogen-bearing steels for wear-resistant coatings and structural applications, *J. Mater. Eng. Per.*, 3, 476–483.

[129] Kim, M.C., Kim, S.B. and Hong, J.W. (1997). Effect of powder types on mechanical propertis of D-gun coatings, in *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 791–795.

[130] Kinos, T., Chen, S.L., Siitonen, P. and Kettunen, P. (1995). Corrosion properties of shrouded plasma sprayed titanium coatings, in *Thermal Spraying: Current Status and Future Trends*, A. Ohmori (Ed.), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 573–576.

[131] Kirner, K. (1980). Plasma spraying of free standing bodies, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 14–19.

[132] Kirsten, A., Oechsle, M. and Moll, R.F. (2005). Carbide containing materials for hard chromium replacement by HVOF spraying, in *Proceedings of International Thermal Spray Conference '05*, E. Lugscheider (Ed.), CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[133] Kokini, K. and Takeuchi, Y.R. (1994). Initiation of surface cracks in multilayer ceramic thermal barrier coatings under thermal loads, *Mater. Sci. Eng, A*, **189**, 301–309.

[134] Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T. and Yamamuro, T. (1990). Solution able to reproduce *in vivo* surface-structure changes in bioactive glass–ceramic A-W, *J. Biomed. Mater. Res.*, **24**, 331–343.

[135] Kovarik, O., Siegl, J., Nohava, J. and Chraska, P. (2005). Young modulus and fatigue behavior of plasma-sprayed alumina coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, **14**, 231–238.

[136] Kretzschmar, E. (1980). Low vacuum plasma arc coating, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 181–186.

[137] Kretschmar, E. (1986). Protection against wear by powder flame spraying, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 367–375.

[138] Kreye, H. (1991). High velocity flame spraying-process and coating characteristics, in *2nd Plasma Technik Symposium*, Vol. 1, S. Blum-Sandmaier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll, Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 39–47.

[139] Kreye, H., Fandrich, D., Müller, H.-H. and Reiners, G. (1986). Microstructure and bond strength of WC–Co coatings deposited by hypersonic flame spraying (Jet-Kote process), in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 121–128.

[140] Kreye, H., Schwetzke, R., Buschinelli, A. and Boccanera, L. (1998). Cavitation erosion resitant coatings produced by thermal spraying and weld cladding, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 269–273.

[141] Kudinov, V.V. (1977). *Plasma Coatings*, Izdatelstvo Nauka, Moscow, USSR (in Russian).

[142] Kulu, P. and Pihl, T. (2002). Selection criteria for wear resistant powder coatings under extreme erosive wear conditions, *J. Therm. Spray Technol.*, **11**, 517–522.

[143] Kumar, K. and Das, D. (1979). Magnetic properties and microstructure of sprayed $SmCo_5$ magnets exposed to intermediate temperatures, *J. Appl. Phys.*, **50**, 2940–2944.

[144] Kumar, K. and Das, D. (1980). Role of atmosphere in the crystallization of amorphous plasma sprayed SmCo deposits, *J. Appl. Phys.*, **51**, 1031–1035.

[145] Kumar, K. and Das, D. (1986). Aligned, plasma sprayed $SmCo_5$ deposits. *J. Appl. Phys.*, **60**, 3779–3781.

[146] Kumar, K. and Das, D. (1987). Equilibrium and metastable samarium–cobalt deposits produced by arc plasma spraying, *Thin Solid Films*, 54, 263–269.

[147] Kumar, A., Boy, J., Zatorski, R. and March, P. (1997). Cavitation resistance of thermal spray coatings, in *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 83–90.

[148] Kuroda, S. and Clyne, T.W. (1991). The quenching stresses in thermally sprayed coatings, *Thin Solid Films*, **200**, 49–66.

[149] Kweh, S.W.K., Khor, K.A. and Cheang, P. (2002). An *in vitro* investigation of plasma sprayed hydroxyapatite (HA) coatings produced with flame-spheroidized feedstock, *Biomaterials*, **23**, 775–785.

[150] Lang, M., Henne, R., Schaper, S. and Schiller, G. (2001). Development and characterization of vacuum plasma sprayed thin film solid oxide fuel cells, *J. Therm. Spray Technol.*, **10**, 618–625.

[151] Lansdown, A.R. and Price, A.L. (1986). *Materials to Resist Wear – A Guide to Their Selection and Use*, Pergamon Press, Oxford, UK.

[152] LaPierre, K., Herman, H. and Tobin, A.G. (1991). The microstructure and properties of plasma sprayed ceramic composites, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12**, 1201–1221.

[153] Leblanc, L. (2003). Abrasion and sliding wear of nanostructured ceramic coatings, in *Advancing Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds),

ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 291–299.

[154] Leigh, S.-H., Lin, C.-K. and C.C. Berndt (1997). Elastic response of thermal spray deposits under indentation test, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 2093–2099.

[155] Li, C.C. (1980). Characterization of thermally sprayed coatings for high temperature wear protection applications, *Thin Solid Films*,73, 59–77.

[156] Li, S., Langlade-Bomba, C., Treheux, D., Crabos, F. and Monge-Cadet, P. (1998a). Wear mechanism of MCrAlY abradable plasma-sprayed coatings, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 293–298.

[157] Li, J., Zhang, Y., Huang, J. and Ding, C. (1998b). Mechanical and tribological properties of plasma-sprayed Cr_3C_2–NiCr, WC–Co, and Cr_2O_3 coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 7, 242–246.

[158] Li, C.-J., Wang, W.-Z. and He, Y. (2004). Dependency of fracture tougness of plasma sprayed Al_2O_3 coatings on lamellar structure, *J. Therm Spray Technol.*, 13 425–431.

[159] Li, H., Khor, K.A. and Cheang, P. (2005). Nanostructures in thermally sprayed hydroxyapatite (HA) and HA/nano-zirconia coatings and their influence on coating properties, in *International Thermal Spray Conference '05*, E. Lugscheider (Ed.), CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[160] Li, C.-J., Yang, G.-J. and Ohmori, A. (2006). Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings,*Wear*, 260, 1166–1172.

[161] Lim, L.C., Lim, S.C., Lai, M.O., Chong, S.F and Alli, S. (1996). Annealing of plasma sprayed WC–Co coating, *Surf. Coat. Technol.*, 79, 151–161.

[162] Lima, R.S. and Marple, B.R. (2003). High Weibull modulus HVOF titania coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 12, 240–249.

[163] Lima, R.S., Marple, B.R., Khor, K.A., Li, H. and Cheang, P. (2004a). Mechanical properties, microstructural characteristics and *in-vitro* behavior of APS-sprayed nanostructured and conventional hydroxyapatite coatings, in *International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN-3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[164] Lima, R.S., Leblanc, L. and Marple, B.R. (2004b). Abrasion behavior of nanostructured and conventional coatings thermally sprayed via APS, VPS and HVOF, in *International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN-3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[165] Lima, C.R.C., Barrera, R. and Camargo, F. (2005). Comparative study of wear and corrosion resistance of electric arc thermally sprayed coatings, in *International Thermal Spray Conference '05*, E. Lugscheider (Ed.), CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[166] Lin, C.K. and Berndt, C.C. (1995). Statistical analysis of microhardness variation in thermal spray coatings, *J. Mater. Sci.*, 30, 111–117.

[167] Lira Olivares, J. and Grigorescu, I.C. (1987). Friction and wear behaviour of thermally sprayed nichrome-WC coatings, Thin Films and Metallurgical Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 33, 183–190.

[168] Lister, T.E., Wright, R.N., Pinhero, P.J. and Swank, W.D. (2002). Corrosion of thermal spray Hastelloy C-22 coatings in dilute HCl, *J. Therm. Spray Technol.*, 11, 530–535.

[169] Liu, X. and Ding, C. (2002). Thermal properties and microstructure of plasma sprayed wollastonite coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 11, 375–379.

[170] Longa-Nava, Y., Takemoto, M. and Hidaka, K. (1995). High-temperature corrosion performance of plasma-sprayed CrNiMoSiB coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 4, 169–174.

[171] Lugscheider, E. (1987). Plasma spraying for wear applications, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, 105–122.

[172] Lugscheider, E. and Weber, T. (1989). Plasma spraying of Bi–Sr–Ca–Cu–O high temperature superconductors, in *Thermal Spray: Research and Applications*, T.F. Bernecki (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 635–640.

[173] Lugscheider, E., Eschnauer, H., Häuser, B. and Jäger, D. (1985). Vacuum plasma spraying of tantalum and niobium, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3, 2469–2474.

[174] Lugscheider, E., Jungklaus, H., Limbach, R. and Smith, R.W. (1991). Process structure relationship in TiC reinforced thermal spray wear coatings, in *2nd Plasma Technik Symposium*, Vol. 1, S. Blum-Sandmaier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 217–225.

[175] Lugscheider, E., Jokiel, P., Pursche, G., Roman, O. and Yushchenko, K. (1992). Particles reinforced material containing titanium-т-boride for wear protection, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 647–651.

[176] Lugscheider, E., Jungklaus, H., Remer, P. and Knuuttila, J. (1995). Influence of various oxide additions on the wear resistance of plasma sprayed alumina coatings, in *Thermal Spraying: Current Status and Future Trends*, A. Ohmori (Ed.), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 833–838.

[177] Lugscheider, E., Herbst-Dederichs, C. and Reimann, H. (2000). Thermally sprayed quasicrystal composite coatings for bearings and other friction threaded applications, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 843–849.

[178] Lutz, E. (1994). Crack resistance anisotropy in plasma sprayed ceramic composites, LWK Plasmakeramik, Gummersbach, Germany, unpublished results.

[179] Lutz, E.H. (1995). Size sensitivity to thermal shock of plasma-sprayed ceramics and factors affecting the size effect, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 2700–2704.

[180] Lyonnet, P. (1999). *La Qualité: Outils et Méthodes*, Technique et Documenation, Paris, France.

[181] Mackay, T.L. and Muller, A.N. (1967). Plasma sprayed dielectric coatings for heat sinks in electronic packaging, *Ceram. Bull.*, 46, 833–836.

[182] Malewski, B. and Pawlowski, L. (1981). Wroclaw University of Technology, Wroclaw, Poland, unpublished results.

[183] Matsubara,Y. and Tomiguchi, A. (1992). Surface texture and adhesive strength of high velocity oxy-fuel sprayed coatings for rolls of steel mills, in *Thermal Spray International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, 637–641.

[184] McPherson, R. and Cheang, P. (1989). Microstructural analysis of Ni–Al plasma sprayed coatings, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 17.

[185] Milewski, W. and Milewski, P. (1980). Some properties of molybdenum coatings produced by electric arc process, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 290–298.

[186] Milewski, W. and Sartowski, M. (1986). Some properties of coatings arc-sprayed in nitrogen and argon atmosphere, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA pp. 467–475.

[187] Mogro-Campero, A., Johnson, C.A., Bednarczyk, P.J., Dinwiddie, R.B. and Wang, H. (1997). Effect of gas pressure on thermal conductivity of zirconia thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **94–95**, 102–105.

[188] Montavon, G., Robert, B., Verdy, C., Monin, V., Atcholi, K.E. and Coddet, C. (1996). Characterization of the tensile propertis of vacuum plasma spray copper deposits, in *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems,* C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 827–833.

[189] Müller, K.N. (1973). Structure and properties of arc-sprayed titanium coatings, in *Proceedings of the 7th International Metal Spraying Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, pp. 165–172.

[190] Müller, J.-H. and Kreye, H. (2001). Microstructure and properties of thermally sprayed alumina coatings, *Weld. Cut.*, 53(6), 122–127.

[191] Neiser, R.A., Zhu, Y.M., Herman, H. and Gudmundsson, B. (1989). The morphology and crystal structure of as-deposited $YB_2Cu_3O_x$ produced by air plasma spraying,

in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 55.

[192] Neiser, R.A., Smolik, G.R., Hollis, K.J. and Watson, R.D. (1993). Evaluation of plasma sprayed tungsten for fusion reactors, *J. Therm. Spray Technol.*, 2, 393–399.

[193] Neville, A. and Hodgkiess, T. (1996). Corrosion behaviour and microstructure of two thermal spray coatings, *Surf. Eng.* **12**, 303–312.

[194] Nguyentat, T., Dommer, K.T. and Bowen, K.T. (1992). Metallurgical evaluation of plasma sprayed structural materials for rocket engines, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 321–325.

[195] Niemi, K.J., Vuoristo, P.M.J. and Mäntylä, T.A. (1991). Chromium oxide coatings deposited by plasma spraying and detonation gun spraying, in *2nd Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, S. Blum-Sandmaier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 311–322.

[196] Niemi, K., Vuoristo, P. and Mäntylä,T. (1993). On the wear resistance of thermally sprayed alumina based coatings, in *TS93*, Vol. 152, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 307–309.

[197] Niemi, K.J., Rekola, S., Vuoristo, P., Laurila, J., Vippola, M. and Mäntylä, T. (2003). Advanced oxide ceramic coatings for applications demanding high wear resistance, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 233–236.

[198] Normand, B., Liao, H., Landemarre, O., Coddet, C. and Pagetti, J. (1998). Corrosion resistance of thermal spray Inconel 690 coatings, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 69–73.

[199] O'Bryan, H.M. and Gallagher, P.K. (1987). Characterization of $YBa_2Cu_3O_x$ as a function of oxygen partial pressure, *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 640–648.

[200] Ohmori, A., Park, K.C., Inuzuka, M., Arata, Y., Inoue, K. and Iwamoto, N. (1991). Electrical conductivity of plasma sprayed titanium oxide (rutile) coatings, *Thin Solid Films*, **201**, 1–8.

[201] Ositinski, B.L. and Basko, V.P. (1977). Application of plasma spraying for preparation of contact fields in cermet heaters, *Poroshk. Metall.*, **169**, 51–54 (in Russian).

[202] Ostojic, P. and McPherson, R. (1988). Toughness: its characteristics in thermally sprayed coatings, in *Ceramic Development*, Materials Science Forum, Vol. 34–36, C.C. Sorrell and B. Ben-Nissan (Eds), pp. 451–455.

[203] Otsubo, F., Shimoda, A., Era, H. and Kishitake, K. (2004). Corrosion resistance of Fe–Cr–Mo–(C, B, P) amorphous coatings thermal sprayed by HVOF and APS processes, in *International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN-3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[204] Overfelt, R.A., Anderson, C.D. and Flanagan, W.F. (1986). Plasma sprayed $Fe_{76}Nd_{16}B_8$ permanent magnets, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1799–1801.

[205] Overs, M.P., Harris, S.J. and Waterhouse, R.B. (1980). The effect of oxygen content on the microstructure and fretting wear properties of flame sprayed molybdenum, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 345–352.

[206] Parent, L., Dodelet, J.P. and Dallaire, S. (1987). Plasma sprayed semiconductor electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2226–2233.

[207] Pawlowski, L. (1974). A study of electrical and structural properties of plasma sprayed Al_2O_3+ W coatings, in *Proceedings of the 2nd Polish Symposium on Plasma Chemistry*, Czestochowa, Poland, October, pp. 278–284.

[208] Pawlowski, L. (1978). Analysis of the applications possibility of plasma spraying process in microelectronic basing onto research on the VPS copper and tantalum coatings, *PhD Thesis*, Wroclaw University of Technology, Wroclaw, Poland (in Polish).

[209] Pawlowski, L. (1985). Optimisation des paramètres de projection des céramiques par plasma d'arc. Etude des propriétés physiques et thermophysiques des couches projetées-

example d'application: substrats pour la microélectronique hybride, *DSc Thesis*, University of Limoges, Limoges France.

[210] Pawlowski, L. (1988). The relationship between structure and dielectric properties in plasma sprayed alumina coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 35, 285–298.

[211] Pawlowski, L. (1991). The properties of plasma sprayed aluminium–aluminium oxide cermets, *Surf. Coat. Technol.*, 48, 219–224.

[212] Pawlowski, L. (2003). *Dépôts Physiques. Techniques, Microstructures et Propriétés*, Presse Polytechnique et Universitaire Romande, Lausanne, Switzerland.

[213] Pawlowski, L. and Fauchais, P. (1992). Thermal transport properties of thermally sprayed coatings, *Int. Mater. Rev.*, 37, 271–289.

[214] Pawlowski, L., Martin, C. and Fauchais, P. (1983). The application of infrared thermography in testing the coatings and optimizing the plasma spraying process, in *Proceedings of 10th International Thermal Spray Conference Essen*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 31–36.

[215] Pawlowski, L., Lombard, D., Mahlia, A., Martin, C. and Fauchais, P. (1984). Thermal diffusivity of arc plasma sprayed zirconia coatings, *High Temp. High Press.*, **16**, 347–359.

[216] Pawlowski, L., Lombard, D. and Fauchais, P. (1985). Structure–thermal properties relationship in plasma sprayed zirconia coatings, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **3**, 2494–2500.

[217] Pawlowski, L., Hill, A., McPherson, R., Garvie, D., Przelozny, Z. and Finlayson, T. (1990). Properties of plasma sprayed $YBa_2Cu_3O_x$ high temperature superconductors, in *Thermal Spray: Research and Applications*, T.F. Bernecki (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 641–646.

[218] Pawlowski, L., Gross, A. and McPherson, R. (1991). Microstructure of plasma sprayed $YBa_2Cu_3O_x$ high-temperature superconductor, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3803–3808.

[219] Pawlowski, L., Zacchino, R., Dal Maschio, R., Sglavo, V.M., Andresen, J. and Driller, F.J. (1993). Structure–properties relationship in plasma sprayed chromium oxide coatings in *Thermische Spritzkonferenz*, Vol. 152, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 132–138.

[220] Perrin, R. and Scharff, J.P. (1999). *Chimie Industrielle*, Dunod, Paris, France.

[221] Pina, J., Dias, A.M., Costa, V., Gonsalves, A., Zaouali, M. and Lebrun, S.L. (1991). Residual stresses in plasma sprayed coatings, in *2nd Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber, and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 99–108.

[222] Pirogov, J.S., Brown, R.M. and Friedberg, A.L. (1966). Electrical properties of Al_2O_3–nickel metal multilayer flame sprayed coatings, *Ceram. Bull.*, 45, 1071–1074.

[223] Preece, I. and Andrews, C.W.D. (1973). Plasma spraying of ferrites, *J. Mater. Sci.*, 8, 964–967.

[224] Qiao, Y., Liu, Y.R. and Fischer, T.E. (2001). Sliding and abrasive wear resistanace of thermal-sprayed WC–Co coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, **10**, 118–25.

[225] Raghavan, S., Wang, H., Dinwiddie, R.B., Porter, W.D. and Mayo, M.J. (1998). The effect of grain size and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia, *Scripta Mater.*, 39, 1119–1125.

[226] Rairden, J.R. (1967). Porous bodies of Ta, Nb, Al fabricated by metal spray processes, *Electrochem. Technol.*, July–August, 407–408.

[227] Rajamäki, E., Varis, T., Kulkami, A., Gutleber, J., Vaidya, A., Karadge, M., Sampath, S. and Herman, H. (2002). Parameter optimization of HVOF sprayed alumina and effect of the spray parameters on the electrical properties of the coatings, in *Proceedings of The International Thermal Spray Conference 2002 Essen*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 622–626.

[228] Ramachandran, K., Selvarajan, V., Ananthapadmanabhan, P.V. and Sreekumar, K.P. (1998). Microstructure, adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of the plasma sprayed alumina and alumina–titania coating, *Thin Solid Films*, 315, 144–152.

[229] Rangaswamy, S., Herman, H. and Safai, S. (1980). Thermal expansion study of plasma sprayed coatings, *Thin Solid Films*, 73, 43–52.

[230] Reardon, J.D., Mignogna, R. and Longo, F.N. (1981). Plasma- and vacuum-plasma-

sprayed Cr_3C_2 composite coatings, *Thin Solid Films*, 83, 345–351.

[231] Renouard-Vallet, G., Bianchi, L., Sauvet, A.L., Fauchais, P., Vardelle, M., Boulos, M. and Gitzhofer, F. (2004). Elaboration of SOFCs electrolytes by air plasma spraying and vacuum plasma spraying – comparison of electrolytes' properties, in *International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[232] Richard, C., Lu, J., Flavenot, J.F., Beranger, G. and Decomps, F. (1992). Study of Cr_2O_3 coating materials and characterization by an interfacial test of coating/substrate adherence, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications*, C.C. Berndt and T.F. Bernecki (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 11–16.

[233] Richard, C.S., Béranger, G., Lu, J., Flavenot, J.F. and Grégoire, T. (1996). Four-point bending test of thermally produced WC-Co coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 78, 284–294.

[234] Riley, M.A. and Sturgeon, A.J. (2005). Influence of spraying parameters on the properties of HVOF alumina coatings, in *International Thermal Spray Conference '05*, E. Lugscheider (Ed.), CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[235] Roseberry, T.J. and Boulger, F.W. (1977). *A Plasma Flame Spray Handbook*, Report No. MT-043, US, Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield, VA, USA.

[236] Rudajevova, A. (1993). Thermal diffusivity of plasma-sprayed coatings of ZrO_2 with 8 wt% Y_2O_3 and ZrO_2 with 25 wt% CeO_2, *Thin Solid Films*, 223, 248–252.

[237] Rudajevova, A. (1994). Thermal properties of plasma-sprayed $ZrSiO_4$ material, *Surf. Coat. Technol.*, 64, 47–51.

[238] Rybicki, E.E., Shadley, J.R., Xiong, Y. and Greving, D.J. (1995). A cantilever beam method for evaluating Young's modulus and Poisson's ratio of thermal spray coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 4, 377–383.

[239] Sainte-Catherine, M.C., Derep, J.L. and Lumet, J.P. (1991). Zirconia–alumina plasma sprayed coatings: correlation between microstructure and properties, in *2nd Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma-Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 131–141.

[240] Sampath, S. and Wayne, S.F. (1994). Microstructure and properties of plasma-sprayed Mo–Mo_2C composite, *J. Therm. Spray Technol.*, 3, 282–288.

[241] Samsonov, G.V. (1978). *Physicochemical Properties of Oxides*, Metallurgija, Moscow, USSR (in Russian).

[242] Sandt, A. and Krey, J. (1984). NiCrBSi-Schichten mit Hartstoff-Beimischungen, Teil I: Herstellung und Charakterisierung der Schichten, *Metall*, 38, 1171–1176.

[243] Sandt, A. and Krey, J. (1985). NiCrBSi-Schichten mit Hartstoff-Beimischungen, Teil II: Verhalten bei gleitender and abrasiver Verschleißbeanspruchung, *Metall*, 39, 15–19.

[244] Scagliotti, M, Parmigiani, F., Chiodelle, G., Magistris, A., Samoggia, G. and Lanzi, G. (1988). Plasma sprayed zirconia electrolytes, *Solid State Ionics*, 28–30, 1766–1769.

[245] Schiefler, M.F.O., Gärtner, F., Voyer, J., Kirsten, A., Kreye, H. and Buschinelli, A.J.A. (2003). Protection of steel components against marine corrosion by thermally sprayed anodic coatings, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science, Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 361–370.

[246] Schneider, K. and Grünling, W.H. (1983). Mechanical aspects of high temperature coatings, *Thin Solid Films*, 107, 395–416.

[247] Schwarz, K, Kunert, W. and Paul, M. (1997). Investigation of tantalum on steel by vacuum plasma spraying, *Mater. Corros.*, 48, 237–242.

[248] Schwetzke, R. and Kreye, H. (1996). Cavitation erosion of HVOF coatings, in *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 153–158.

[249] Schwingel, D., Taylor, R., Haubold, T., Wigren, J., Gualco, C., Ladru, F., Lugscheider, E. and Gourlaouen, V. (1998). Thermophysical and mechanical properties of PYSZ thick thermal barrier coatings, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st*

Century, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA,
[250] Serghini, S. and Dallaire, S. (2000). Cyclic and isothermal oxidation at 1200°C of HFOF NiCrAlY sprayed coatings, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1005–1009.
[251] Shankar, N.R., Berndt, C.C. and Herman, H. (1982). Failure and acoustic emission response of plasma sprayed ZrO_2–8 wt% Y_2O_3 coatings,*Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 3, 772–792.
[252] Sheffler, K.D., Graziani, R.A. and Sinko,G.C. (1982). *JT9D thermal barrier coated vanes*, NASA Report No. CR-16964, NASA, Lewis Research Center, Cleveland, OH, USA.
[253] Siegmann, S., Brandt, O. and Dvorak, M. (2004). Thermally sprayed wear resistant coatings with nanostructured hard phases, *J. Therm. Spray Technol.*, 13, 37–43.
[254] Siemard, S. and Arsenault, B. (2003). Influence of thermal spray process on corrosion behavior of high-density 316L stainless steel coating on simulated marine environment, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 323–327.
[255] Siemers, P. and Mehan, R.L. (1983). Mechanical and physical properties of plasma sprayed stabilized zirconia, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 3, 828–840.
[256] Smith, R.W. (1981). Mechanical properties of a low pressure plasma applied CoCrAlY coating, *Thin Solid Films*, **84**, 59–72.
[257] Smith, R.W., Mutasim, Z.Z., Kangutkar, P.B., Mohanty, M., Krepski, R.P. and Drossman, R.O. (1992). A new iron-based thermal spray coating for wear resistance, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 653–659.
[258] Smyth, R.T. and Anderson, J.C. (1975). Production of resistors by arc plasma spraying, *Electrocomp. Sci. Technol.*, 2, 135–145.
[259] Smyth, R.T. and Anderson, J.C. (1976). Electronic circuit production by arc plasma spraying, in *Proceedings of the 8th International Thermal Spray Conference*, American Welding Society, Miami, FL, USA, pp. 456–463.
[260] Stavros, A.J. (1996). Behavior of some tungsten carbide coatings in molten zinc, in *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 141–146.
[261] Steffens, H.-D. and Beczkowiak, J. (1983). Adhesion by low pressure plasma spraying, in *Proceedings of the 10th International Spray Conference*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 218–221.
[262] Steffens, H.-D. and Kaczmarek, R. (1991). Metal matrix composites made by thermal spraying, *Powder Metall. Int.*, 23, 105–107.
[263] Steffens, H.-D., Höhle, H.-M. and Ertürk, E. (1980). Low pressure plasma spraying of reactive materials, *Thin Solid Films*, 73, 19–29.
[264] Steffens, H.-D., Busse, K.-H. and Matthäus, G. (1986). Arc spraying of steel and cored wires, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 457–466.
[265] Steffens, H.-D., Dvorak, M. and Nassenstein, K. (1992). Mechanical properties of vacuum plasma sprayed titanium and titanium alloys, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 369–374.
[266] Stevens, R. (1986). *Zirconia and zirconia ceramics*, Magnesium Elektron Ltd, Twickenham, UK.
[267] Sun, R.-X., Lu, Y.-P., Li, M.-S., Li, S.-T. and Zhu, R.-F. (2005). Characterization of hydroxyapatite particles plasma-sprayed into water, *Surf. Coat. Technol.*, **190**, 281–286.
[268] Suryanarayanan, R. and Zribi, G. (1982). Microstructure and electrical properties of plasma sprayed polycrystalline silicon, *J. Phys. Coll., C1*, **43**, 375–380.

[269] Suryanarayanan, R., Brun, G. and Akani, M. (1984). Growth and electrical properties of plasma sprayed silicon, *Thin Solid Films*, **119**, 67–73.

[270] Suryanarayanan, R., Akani, M. and Brun, G. (1986). Electrical properties of plasma sprayed silicon, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 507–512.

[271] Suryanarayanan, R., Akani, M., Gauthier, R., M'Ghaieth, R. and Pinard, P. (1987). Electron beam recrystallization of plasma sprayed silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 259–260.

[272] Suzuki, M., Sodeoka, S., Inoue, T., Shimosaka, K. and Oki, S. (2000). Structure and properties of plasma-sprayed zircon coating, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 333–339.

[273] Tachikawa, K., Watanabe, I., Kosuge, S., Kobasawa, M., Suzuki, T., Matsuda, Y. and Shinbo, Y. (1988). High T_c superconducting films of Y–Ba–Cu oxides prepared by low-pressure plasma spraying, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1011–1013.

[274] Takeuchi, J., Nakahira, H. and Nagai, J. (1991). Physical properties of some oxide coatings by low pressure plasma spraying, in *2nd Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 141–151.

[275] Taylor, A.J., Parker, N.J. and Wellhofer, F. (1989). Plasma sprayed cermets, in *Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 29.

[276] Tokaji, K., Ogawa, T., Hwang, J.U., Kobayashi Y. and Harada, Y. (1996). Corrosion fatigue behavior of a steel with sprayed coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, **5**, 269–276.

[277] Tomaszek, R., Znamirowski, Z., Brylak, M., Pawlowski, L. and Sokolowski, A. (2005). Comparative study of the TiO_2 deposits obtained by plasma spraying of powders and suspensions, in *Neue Materialien und Verfahren in der Beschichtungstechnik*, Vol. 22, B. Wielage (Ed.), TU Chemnitz, Allemagne, France ISBN:3-00-016841-9, pp. 333–341.

[278] Tomaszek, R., Nitsch, K., Pawlowski, L., Znamirowski, Z. and Brylak, M. (2006). Impedance spectroscopy of suspension plasma sprayed titania coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 1930–1934.

[279] Touloukian, Y.S. and Buyco, E.H. (1970). *Specific Heat, Metallic Elements and Alloys, Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 4, IFI Plenum, New York, NY, USA.

[280] Troczynski, T. and Plamondon, M. (1992). Response surface methodology for optimization of plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, **1**, 293–300.

[281] Tronche, A. (1986). Contribution a l'étude de dépôts durs projetés par plasma, *PhD Thesis*, ENSCI Limoges, Limoges, France.

[282] Tronche, A. and Fauchais, P. (1987). Hard coatings (Cr_2O_3, WC–Co) properties on aluminum or steel substrates, *Mater. Sci. Eng. A*, **92**, 133–144.

[283] Tsai, H.L. and Tsai P.C. (1995). Performance of laser-glazed plasma sprayed ZrO_2–12 wt% Y_2O_3)/(Ni–22 wt% Cr–10 wt%Al–1 wt% Y) thermal barrier coatings in cyclic oxidation test, *Surf. Coat. Technol.*, **71**, 53–59.

[284] Tsunekawa, Y., Okumiya, M., Niimi, I. and Okumura, K. (1987). Flame spraying fabrication of silicon carbide whisker-reinforced aluminium, *J. Mater. Sci Lett.*, **6**, 191–193.

[285] Tucker Jr, R.C. (1982). Plasma and detonation gun deposition techniques and coating properties, in *Deposition Technologies for Films and Coatings*, R.F. Bunshah (Ed.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, USA, pp. 454–489.

[286] Tucker, Jr, R.C. and Ashari, A.A. (1998). The structure–property relationship of erosion resistant thermal spray coatings, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 259–262.

[287] Tului, M. (2003). Propriétés optiques d'oxydes et de borures obtenus par projection plasma sous differentes pressions, *PhD Thesis*, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Lille, France.

[288] Tului, M., Ruffini, F., Arezzo, F., Lasisz, S., Znamirowski, Z. and Pawlowski, L. (2002). Some properties of atmospheric air and inert gas high-pressure plasma sprayed ZrB_2 coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **151–152**, 483–489.

[289] Tului, M., Arezzo, F. and Pawlowski, L. (2004). Optical properties of plasma sprayed semiconducting oxides, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[290] Unger, R.H. (1987). Comparison of thermal spray bond coats, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 365–370.

[291] Usmani, S., Sampath, S., Houck, D.L. and Lee, D. (1997). Effect of carbide grain size on sliding and abrasive wear behavior of themally sprayed WC–Co coatings, *Tribol. Trans.*, **40**, 470–478.

[292] Valente, T. (1997). Statistical evaluation of Vicker's indentation test results for thermally sprayed materials, *Surf. Coat. Technol.*, **90**, 14–20.

[293] Varacalle, Jr, D.J., Lundberg, L.B., Herman, H., Bancke, G. and Riggs II, W.L. (1994). Vacuum plasma sprayed zirconium carbide coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **68–69**, 86–91.

[294] Varacalle, Jr, D.J., Lundberg, L.B., Crawmer, D.E. and and Didier, P.A. (1995). An experimental study of the air plasma spraying of aluminum powder, in *Thermal Spray: Science and Technology*, C.C. Berndt and S. Sampath (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 381–386.

[295] Verpoort, C. and Baumann, R. (1992). Verschleissmechanismem untersuchen, verstehen und einschränken, *Zeits. Metall. Oberfläche*, **46**(9).

[296] Veys, J.M., Riviere, A. and Mevrel, R. (1988). Mechanical properties of LPPS NiCoCrAlTa alloy, in *1st Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll and S. Sandmeier (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 115–123.

[297] Vinayo, M.E., Gaide, L., Kassabji, F. and Fauchais, P. (1985). Optimization of some spraying parameters under low pressure and controlled atmosphere, in *Proceedings of the 7th International Symposium on Plasma Chemistry*, C.J. Timmermans (Ed.), IUPAC, University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, 1–5 July, pp. 1161–1166.

[298] Vos, F., Delaey, L., De Bonte, M. and Froyen, L. (1998). Plasma sprayed self-lubricating Cr_2O_3–CaF_2 coatings: friction and wear properties, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 117–122.

[299] Voyer, J. and Marple, B.R. (2000). Thermal spray processing of WC–Co nanomaterials, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 895–904.

[300] Wallace, J.S. and Ilavsky, J. (1997). Elastic modulus measurements in plasma sprayed deposits, in *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 757–762.

[301] Wang, B. (1997). The erosion–corrosion behaviour of thermal sprayed coatings in fluidized combustor systems, in *Surface Modification Technology, X*, T.S. Sudarshan, K.A. Khor and M. Jeandin (Eds), The Institute of Materials, London, UK, pp. 265–279.

[302] Wang, D. and Berndt, C.C. (1991). Anisotropic thermal expansion bahaviour of thermally sprayed coatings, in *2nd Plasma Technik Symposium*, Vol. 2, S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 295–304.

[303] Wang, H.G. and Herman, H. (1990). Thermomechanical properties of plasma sprayed oxides in the MgO–Al_2O_3–SiO_2 system, *Surf. Coat. Technol.*, **42**, 203–216.

[304] Wang, B.Q., Geng, G.Q., Levy, A.V. and Buchanan, E.R. (1992). Elevated temperature erosion of carbide–metal composite coatings, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 735–742.

[305] Wang, X., Heberlein, J., Pfender, E. and Gerberich, W. (1996). Effect of gas velocity and particle velocity on coating adhesion in wire-arc spraying, in *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 807–811.

[306] Wang, J., Sun, B., Guo, Q., Nishio, M. and Ogawa, H. (2002). Wear resistance of a Cr_3C_2–NiCr detonation spray coating, *J. Therm. Spray Technol.*, **11**, 261–265.

[307] Wank, A., Wielage, B., Jansen, F, Wieczorek, D. and Höhle, H.-M. (2005). Corrosion properties of X–HVOF corrosion protective coatings, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '05*, E. Lugscheider (Ed.), CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[308] Weaver, D.T., Miller, F.S., Van Aken, D.C. and Smith, J.D. (2000). Development of cordierite coatings for low temperature thermal expansion refractory concretes, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 829–835.

[309] Weirich, G. and Wilwerding, A. (1983). Economical hard surfacing by flame spraying and flame fusing of metal powders, in *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference Essen*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 129–132.

[310] Wen, J., Zhang, Z. and Liu, X. (1988). Wear resistance of arc sprayed aluminium bronze coatings, in *International Symposium on Advanced Thermal Spraying Technology and Allied Coatings*, Osaka, Japan, 13–15 May, pp. 405–409.

[311] Westfall, L.J. (1987). Composite monolayer fabrication by an arc spray process, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 417–426.

[312] Wielage, B. and Drozak, J. (1990). Haftungsprobleme bei APS-gespritztem Verbundwerkstoffen, in *TS90*, Vol. 130, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 243–246.

[313] Wielage, B., Milewski, W. and Drozak, J. (1990). Einfluß der Spritzverfahren auf die Eigenschaften von Nickelschichten, in *TS90*, Vol. 130, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 206–209.

[314] Wilkes, K.E. and Lagedrost, J.F. (1973). *Thermophysical properties of plasma sprayed coatings*, NASA Report, CR-121144, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, USA.

[315] Wolf, P.C. and Longo, F.N. (1980). Vacuum plasma spray process and coatings, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 187–96.

[316] Wolfla, T.A. and Tucker, Jr, R.C. (1978). High temperature wear-resistant coatings, *Thin Solid Films*, 53, 353–364.

[317] Wu, H., Jin, Y., Nicoll, A.R. and Barbezat, G. (1994). Friction and wear of a plasma sprayed Al_2O_3–40 % ZrO_2-cast iron system, *Wear*, **176**, 49–60.

[318] Xiong, T., Bao, Z., Li, T. and Li, Z. (2005). Study on cold-sprayed copper coating's properties and optimizing parameters for the spraying process, in *Proceedings of the InternationalSpray Thermal Conference '05*, E. Lugscheider (Ed.), CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[319] Yang, Y., Liu, Z., Luo, C. and Chuang, Y. (1997). Measurements of residual stress and bond strength of plasma sprayed laminated coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **89**, 97–100.

[320] Yoshida, M. and Tani, K. (2004). Erosion mechanism of thermally sprayed coatings depending on shape and hardness of particles, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference'04*, CD-Rom, ISBN-3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[321] Yoshida, M., Yomogizawa, M. and Endo, N. (2002). Particulate erosion resistance of thermally sprayed coatings at elevated temperature, in *Proceedings of International Thermal Spray Conference 2002 Essen*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 408–413.

[322] Znamirowski, Z., Czarczynski, W., Pawlowski, L. and Le Maguer, A. (2003a). Field emission from the laser engraved surface, *Vacuum*, 70, 397–402.

[323] Znamirowski, Z., Czarczynski, W., Le Maguer, A. and Pawlowski, L. (2003b). Plasma sprayed and laser engraved field electron emitters, *Surf. Coat. Technol.*, **165**, 211–215.

[324] Znamirowski, Z., Pawlowski, L., Cichy, T. and Czarczynski, W. (2004). Low macroscopic field electron emission from surface of plasma sprayed and laser engraved TiO_2, $Al_2O_3+13TiO_2$ and $Al_2O_3+40TiO_2$ coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **187**, 37–46.

第9章 涂层的应用

热喷涂是整个涂层工业的一个部分，与热喷涂直接相关联的行业有（Wasler，1996）：

- 设备制造，如喷涂设备及相关的基础设施；
- 耗材生产，如热喷涂粉末和喷涂用气体；
- 涂层加工服务。

通过有关报道中几个地区的市场值相加，可估算[㊀]出全球热喷涂市场值，即：

- 2000年欧洲市场是8亿欧元（Duco和Durand，2001）；
- 2001年日本市场是2.2亿欧元（Tani和Nakahira，2004）；
- 2002年报道中国市场是1.1亿欧元（Xiaoou和Yufen，2004）。

估计北美和南美地区的市场与欧洲相当，算下来全球的热喷涂市场目前[㊁][㊂]大约是20亿欧元。其中，涂层加工服务是热喷涂市场的最主要部分，例如，根据Ducos和Durand的报道，在欧洲市场这部分要占到77%。表9-1列出了热喷涂涂层在不同国家工业领域的典型应用，而现在涂层的应用领域还正在逐渐地稳定增加。商业化的设备与耗材、受过良好培训的开发工程师、许多趋于成熟的喷涂技术、新的喷涂方法（如冷喷涂）都是促进市场增长的重要因素。本章将试图介绍热喷涂涂层的一些典型应用，另外一方面，也详细介绍了一些有潜在应用前景的热喷涂涂层及其发展前景，比如，能源领域的固体氧化物燃料电池。此外，还包括了一些具体的案例研究，也就是说，对于具体问题的实际解决方案，它们所遵循的模式为：

- 问题分析，比如熔着磨损等；
- 涂层性能要求；
- 提出建议，即：涂层制备工艺和材料，前处理和后处理技术；
- 评价涂层性能与规范的一致性。

表9-1 有关国家或地区热喷涂涂层应用的主要工业领域

参考文献	国家或地区	最大市场份额的应用领域（%）					备注
		1	2	3	4	5	
Xiaoou和Yufen，2004	中国	腐蚀防护（25）	钢铁业（20）	纺织业（10）	汽车和发动机（10）	加工业（10）	—
Ducos和Durand，2001	欧洲地区	航空（28）	汽车（15）	加工业（13）	机器制造业（重磨损）（11）	腐蚀防护（10）	防腐，包括化学工程和民用工程
Tani和Nakahira，2004	日本	机器制造（24）	印刷业和造纸业（15）	钢结构、桥梁工业（15）	钢铁行业（14）	半导体、液晶显示器（10）	钢结构和桥梁的防腐应用

㊀ 这种估算是比较粗略的，因为国家和国家的统计数据不一样。

㊁ 假定人年均生产值10万欧元，则对应于有2万名热喷涂领域的从业从员。

㊂ 译者注：原书出版于2008年，因此这里的“目前”是指2008年。

研究人员和工程开发人员在开发新的涂层时也采用了类似的流程（第7章，图7-1）。

最后，需要强调指出的是，涂层许多成功的应用是通过“技术转移”从一个工业领域到另外一个工业领域的。

9.1 航空航天工业

9.1.1 航空发动机

航空发动机的设计原则是高的推重比，每个部件所要求的性能都是最高的（Anon，1986）。制造发动机的材料是高强度钢、钛合金、高温镍基和钴基合金。发动机部件的机加工方法有：打磨、车、钻孔、镗。

要求更高的材料则更多地采用电火花、电化学、激光钻孔、化学去除等加工方法进行处理。

热喷涂是用在制造半成品或者成品件上的众多制造方法之一，这些制造方法还包括：热处理、电镀、氧化、化学和机械清洗。

在航空发动机上的应用已经成为热喷涂涂层应用市场的一个重要部分（Longo，1992）。图9-1显示了航空发动机上使用热喷涂的部位及涂层的功能。

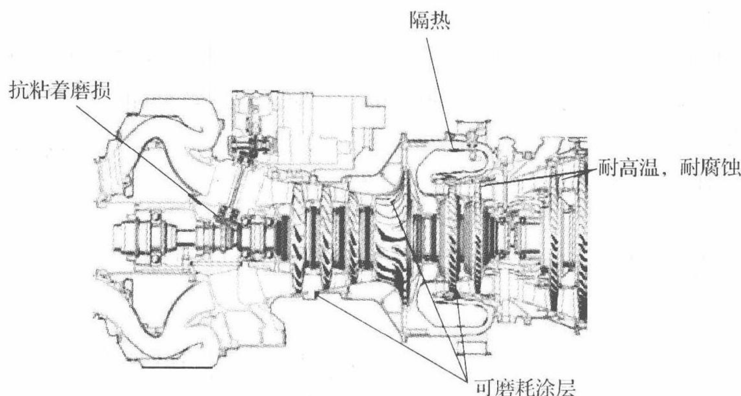


图9-1 航空发动机截面，显示了使用热喷涂涂层的部位及涂层的功能（Crabos，2003）

复印得到Turboméca，Borde，法国许可

完成图9-1所示的涂层功能所用的代表性的材料和工艺如下（Crabos，2003）。

（1）抗粘着磨损　高速火焰和爆炸喷涂 WC-Co 和 Cr_3C_2-NiCrAlY 涂层；大气等离子喷涂 Al_2O_3和 Cr_2O_3涂层。

（2）隔热　双层热障涂层系统，包括真空等离子弧喷涂 NiCrAlY 连接层和大气等离子喷涂 ZrO_2-Y_2O_3（图9-2）。

（3）耐高温、耐腐蚀　耐高温耐腐蚀涂层，比如真空等离子喷涂的 NiCrAlY、NiCoCrAlYTa 涂层。

（4）可磨耗　可磨耗涂层，比如：火焰喷涂 Al+6% Si（质量分数）涂层，大气等离子喷涂 Al-Si+聚酯纤维复合涂层，大气等离子喷涂 CoNiCrAlY 和 BN 与聚酯纤维复合涂层，

真空等离子喷涂 CoNiCrAlY 涂层。

一些应用于航空发动机上使用热喷涂涂层的部件如下（Rhys-Jones，1990；Carbos，2003）。

• 使用抗粘着磨损涂层的：扇叶阻尼凸台、静叶片、火焰筒。

• 使用双层热障涂层的：筒形燃烧室、燃烧导叶、透平叶片。

• 使用耐腐蚀涂层的：涡轮导叶，涡轮叶片（见图9-2）。

• 使用可磨耗涂层的：涡轮壳环。

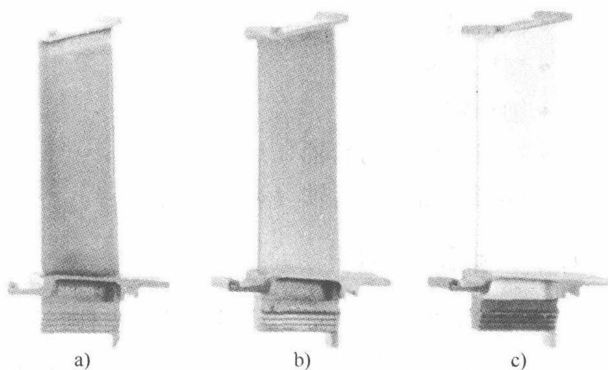


图9-2 不同阶段的带有双层热障涂层的涡轮叶片
a）无涂层叶片 b）带粘结层叶片
c）带有粘结层和盖面层的叶片
复印得到德国慕尼黑 MTU Aero Engine 的许可

抗粘着磨损涂层必须能承受高达850K的温度。航空发动机内有时会受到含“盐”环境的影响而发生腐蚀，当飞机接近海面的时候就会有这种环境（Meetham，1985）。作者报道了这种涂层在鹞式飞机的飞马发动机上的应用。商用飞机燃烧室内气体温度超过了1640K，燃烧室必须由超级合金制造，它们的熔点约为1500～1950K（Manning Meier等，1991）。如果没有热障涂层的保护，这种合金可能会由于熔化、蠕变或者氧化而失效。

热障通常具有典型的双层结构，Stecura（1977）首次提出了这种结构。这种结构被指定用于劳斯莱斯飞机发动机RB211-534E4上涡轮静叶片的平台（Snmer 和 Ruckle，1980），热障涂层同样用于普惠公司飞机发动机JT9D-70/59上高压涡轮的第一级导叶上。据报道应用热喷涂热障涂层可以降低对冷却气体的要求。

可磨耗涂层用于保证发动机内的工作气体（压气机内的空气和燃气——燃烧室内产物与涡轮内的气体）在叶片表面流动而不是在叶片与壳体衬板间流动（Rhys-Jones，1990）。这是通过在壳体衬板表面制备可磨耗涂层，同时在叶片尖端有耐磨涂层来实现的，每个涂层与其“配对”涂层相磨形成了最佳的密封效果。在涡轮中，典型的可磨耗涂层是隔热层，耐磨涂层是M-Cr-Al-X合金，内含有一些添加物（比如，氧化铝）以提高耐磨性能（Rhys-Jones，1990）。最近有一篇关于应用于高温场合的可磨耗涂层的综述（Schimid等，2000）。文中，作者提出了一种由大气等离子喷涂的复合涂层（CoNiCrAlY-BN-聚合物）可用于工作温度不超过870K的场合，比如喷气发动机、陆基燃气轮机、工业压缩机，以及涡轮增压器。

最后，在现代的RB211航空发动机中，即Rolls-Royce制造的为波音747飞机提供动力的发动机，50%的部件都采用了热喷涂涂层（Meetham，1985；Anon，1986）。在航空发动机中所使用的涂层技术中，热喷涂的贡献也在不断增加，而镀层的方法则在减少。尤其是电镀铬涉及到六价铬的释放[⊖]，正被高速火焰喷涂钴包碳化钨所替代（Grasset，2003）。这种涂层已经在Pratt-Whitney公司生产的TF33航空发动机中的下列部件中替代了电镀铬涂层（Froning等，2004）：

⊖ 六价铬是熟知的一种人体致癌物。

- 低压涡轮轴；
- 高压涡轮轴；
- 轴承座；
- 后级压缩机的后轴（后毂）；
- 前级压缩机的后轴（后毂）。

9.1.2 起落架部件

起落架部件，如内缸、承阻拉杆、支柱、制动转矩套管，它们是由低合金钢制成的，上面带有镀铬层。目前，这种类型的涂层正在被高速火焰喷涂碳化物涂层所取代，比如，Delta Air Lines 用这种方法喷涂了 WC-Co-Cr 涂层以替代镀铬（Randolph，2004）。据报道，相关的表面清理、去除旧涂层及无损检测都适用于热喷涂涂层。

9.1.3 火箭推力室衬套

对火箭喷嘴推力室的材料有低热导率、外表面光滑、应变释放机制的要求。为满足这些要求，Quantmeyer 等开发了用热喷涂材料制造陶瓷火箭推力室的技术。该喷涂成形技术包括两种等离子喷涂涂层：

- ZrO_2 + 8% Y_2O_3（质量分数），80 ~ 130μm 厚，或者 ZrO_2 + 8% CaO（质量参数），200μm 厚；
- Ni + 20% Cr（质量分数），130 ~ 380μm 厚。

工艺步骤如下：

- 制备一个不锈钢的芯轴；
- 喷涂氧化锆涂层，随后喷涂 NiCr 涂层；
- 电镀 2mm 厚度的铜，在铜上铣出槽作为“冷却通道”；
- 用蜡填充槽，然后在未保护区域电镀约 5mm 厚的铜使其“封闭”；
- 去除蜡后，机加工。

采用这种方法制备的衬套与标准的不带涂层的铜制推力室相比，寿命可提高十倍。Nguyentat 等（1992）应用真空等离子喷涂制备了美国大力运载工具（先进发射系统）的燃烧室部件。研究的涂层材料包括将一些合金喷涂于铜管上，比如 IN-718、IN-625 和 JBK-75。作者总结出，真空喷涂可以用来制造支撑燃烧室衬套的结构件外壳。热喷涂技术同样也用于超声速飞机上的圆形语塞式发动机上（Vlcek 等，1999）。事实上，采用高速火焰喷涂 316L 不锈钢用于压力罩的制造中，喷涂成形技术制造该零件时，包括喷涂可溶于水的水溶合金 Al-Sn 合金。作者强调了这项工艺的低成本优势，因为它避免了在制造压力罩时的焊接过程。

9.2 农产品加工业

许多农产品的液体中还包含有固态组分（水果等），它们用双螺杆机传输，这些机器经常需要“磨合涂层”（可磨耗），这样可以保证转子和定子之间有最佳的间隙。在这些机器中的磨合涂层要求如下（Bach 等，2000）：

- 快速磨合效果；
- 在滑动速率高达150m/s时有适合的磨合效果；
- 足够的腐蚀和耐冲蚀能力；
- 足够的寿命；
- 耐673K的高温；
- 良好的结合；
- 厚度高达500μm；
- 价格低。

作者提出了一种大气等离子喷涂 $ZrO_2+8\%$ Y_2O_3（质量分数）涂层，涂层用不常见的大喷涂距离和低喷枪喷涂功率以获得一定的孔隙率。

9.3 汽车工业

汽车制造业是热喷涂正在增长的市场，涂层应用的数量也在稳定增加。典型应用的例子见表9-2，在该领域最主要的应用是用于发动机气缸内壁的涂层。下列喷涂技术已用于由轻质Al-Si合金制成的气缸孔的涂层制备上（Barbezat等，1999；Barbezat，2005）：

- 转移型等离子弧工艺（丝-电弧）；
- 高速火焰喷涂工艺（丝或者粉）；
- 使用粉末的旋转等离子弧喷涂（RotaPlasma™）。

表9-2　汽车工业领域热喷涂涂层的典型应用（Barbezat，2005，2006）

应用组件	零　件	涂层材料	涂层功能及要求	涂层制备工艺
发动机（汽油，柴油，燃气）	气缸壁	钢与铁氧化物的复合材料	高的抗擦伤与磨损性能	用 RotaPlasma™ 大气等离子喷涂
	活塞环（汽油发动机）	Mo + NiCrBSi	抗粘着咬死、磨损	大气等离子喷涂
	活塞环（柴油发动机）	Cr_3C_2 + NiCr	抗粘着咬死、磨损	高速火焰喷涂
	活塞头（柴油发动机）	双层，MCrAlY + $ZrO_2+Y_2O_3$	隔热，耐腐蚀	大气等离子喷涂
	氧检测仪（氧传感器）	Al_2O_3、MgO	耐冲蚀及热震	
	喷嘴（柴油发动机）	Mo	耐腐蚀和冲蚀	
动力驱动	同步环	Mo	稳定的摩擦因数和抗粘着咬死	火焰丝材或者火焰粉末喷涂
	齿轮拨叉	Mo		火焰丝材喷涂
其他	制动盘	钢	减重，延寿	大气等离子喷涂或高速火焰喷涂
	旋转斜盘（空调压缩机）	铜基合金（CuPbSn）	抗粘着磨损和抗粘着咬死	高速火焰喷涂

对于气缸内壁涂层的要求，是由包括气缸壁、活塞环和发动机燃烧室内的润滑油这个摩擦系统所决定的，这些要求有（Barbezat等，1999）：

- 在有润滑的情况下与活塞环之间有低摩擦因数，低磨损量；
- 在相似的摩擦条件下，比铸铁缸套的磨损速率更低；
- 良好的抗热震性能；
- 表面精加工后的一致性；
- 不含“战略物资”，比如镍或者钴；
- 适中的孔隙，可储油以提供必要的润滑条件。

用于 RotaPlasma™技术的材料有：

- 含固体润滑剂方铁矿（FeO）和磁铁矿（Fe_3O_4）的铁素体碳钢，其硬度为 400HV 0.3，与铸铝合金结合强度为 40 ~ 60MPa，2% 的孔隙率，通常机加工和打磨后涂层厚度 70 ~ 170μm，涂层与渗氮钢之间的摩擦因数 $\mu \approx 0.09$；
- 工具钢与钼的复合材料，铁素体结构，包含了分散相碳化铁和钼，硬度为 400HV 0.3；
- 耐腐蚀含铬和钼的钢，结构主要为 α-Fe，有细小的碳化物和氧化物，硬度为 350HV0.3。

用四把旋转等离子弧喷枪制备气缸内壁涂层的成本大概是 1.65 €/缸。表 9-3 列出了一些涂层在工业领域应用的实例。

表 9-3 采用等离子喷涂层的气缸的发动机实例

序号	发动机	气缸数	汽车
1	Lupo FSI 1.41	汽油发动机 4	VW Lupo
2	Bugatti W16	汽油发动机 16	豪华车
3	V10 TDI	柴油发动机 10	VWTouareg，Phaeton
4	L 5EA 115	柴油发动机 5	VW Touareg，Van T5

注：摘自 G. Barbezat，‘Application of thermal spraying in the automobile industry’，in *Proceedings of the 2nd Recontres Internationales sur la Projection Thermique*，L. Pawlowski（Ed.），1-2 December，2005，Lille，France，Sulzer Metco AG，Wohlen，Switzerland，pp. 231-235，得到 Sulzer Meto，AGSulzer Metco AG，Wohlen，Switzerland 许可。

9.4 陶瓷工业

作为传统工业，陶瓷工业制造技术的更新并不是很快。

9.4.1 无支撑试件

陶瓷辊是陶瓷工业最为常用的产品之一，Kirner（1980）很早就报道了用大气等离子喷涂不同陶瓷的辊子和锥形零件，这些陶瓷被制备成无支撑试件（见第 7 章，7.2.3 节）。Lutz（1993）采用水冷等离子喷枪，制备了直径 79mm、壁厚 3.2mm ± 0.2mm 的辊子，这些辊子被用于与熔融锌和熔融铝接触的带轧辊（图 9-3）。

Holcombe（1978）报道了另外的应用，是关于一根外径 59mm，长 178mm，壁厚 0.8mm 的 Y_2O_3 管子，用于热电偶套管。同用传统的烧结方法制备的无支撑泡沫陶瓷 Sillimantin 60™㊀相比，热喷涂（及后处理的）制备的陶瓷的力学性能（E，σ_f）与烧结陶瓷的性能相当（表 9-4）。据报道，喷涂陶瓷可以用 CO_2 激光进行焊接（Lutz 和 Florian，1993）。

㊀ Sillimantin 60 是德国柏林 W. Haldenwanger GmbH 的品牌。

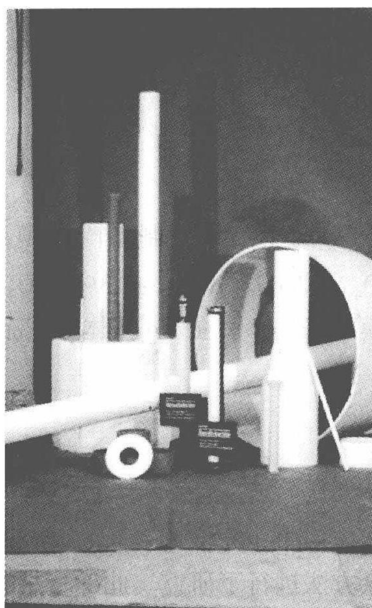


图9-3　采用水冷等离子弧喷枪制备的陶瓷管

复印得到德国 Gummersbach LWK Plasmakeramik GmbH 的 T. Vilics 博士许可

表9-4　热喷涂陶瓷辊性能

序　号	参考文献	粉　末		工　艺		显微结构		性　能		
		颗粒尺寸/μm	化学成分（质量分数,%）	喷涂技术	后处理	ρ/kg/m³	物　相	E/GPa	σ_f/MPa	TEC(300, 1300) 10^{-6}1/K
1	Holcombe, 1978	—	Y_2O_3	APS	—	4450	—	—	—	8
2	Lutz, 1993	-180	Al_2O_3 + 0.02SiO_2	WSP	1823K, 4h, 大气	3580	α-Al_2O_3	165	79.4 ±9.9	7.4 ~9.0
3	Lutz, 1993	-200	Al_2O_3 + 22.3ZrO_2	WSP	1823K, 4h, 大气	3373	α-Al_2O_3, (T + M) ZrO_2	95	76 ±4.6	7 ~9
4	Lutz, 1993	—	Sillimantin 60™: Al_2O_3 + (25 ~27) SiO_2	烧结	—	—	—	56 ±12	37.2 ±2.1	4.6 ~5.7

9.4.2　砖-粘土挤压机

这些挤压机是铸钢件，上带有可更换的碳钢垫磨板（Hoffman，1980），他们成功试验了在垫磨板上用大气等离子弧喷涂 WC-Co 涂层。

9.4.3　氧化物陶瓷熔炼坩埚

石墨坩埚常用于熔化氧化物陶瓷，如 Al_2O_3、$Al_2O_3 \cdot ZrO_2$和 $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$。为避免氧化物被碳污染，在石墨坩埚上喷涂难熔金属涂层（Sordelet 和 Ellis，1993）。在高于 2370K 的

温度下对等离子喷涂涂层进行了测试，发现630μm厚的钨涂层以及总厚度相近的钨-钽和钨-铼复合涂层可达到最好的效果。最主要的问题是液态陶瓷会渗入涂层内。采用冷喷涂制备更为致密的涂层，预期会有更好的结果。

9.4.4 陶瓷薄膜

Brozek等（1993）使用水稳等离子喷涂枪制备陶瓷膜。试验用陶瓷包括TiB_2、B_4C、$MoSi_2$、SiC、Ti-TiN-TiO_2、$ZrSiO_4$、Al_2O_3、$Al_2O_3+13\%$ TiO_2（质量分数）和莫来石。采用不同的粉末粒度有可能改变薄膜的孔隙率。在Mo基体上喷涂涂层后，基材后在1240K进行氧化。

9.5 化学工业

热喷涂在化学工业里的许多应用中，光催化表面的研究似乎最有前途，世界上许多实验室在这方面对不同的材料和喷涂方法进行了研究。此外，热喷涂涂层还可应用于化学工业的诸多领域，以抵抗不同形式的磨损和腐蚀。

9.5.1 光催化表面

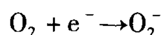
有机污染物的降解和破坏是当今化学工业中一个重要的议题。热喷涂纯的或掺杂的半导体氧化物，如TiO_2、ZnO或SnO_2涂层的研究为该问题提供了一个解决方案。Fujishima和Honda（1972）发现了TiO_2、水和空气同时存在时的光催化效果。他们测试了在水里的原始氧化钛电极的性能。光催化的机理似乎也涉及空气的湿度，如Herrmann和Guillard（2000）在论文中所讨论的。作者解释的光催化机理如下：

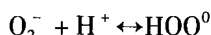
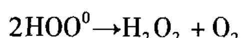
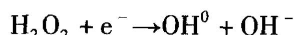
• 起初，一定量光照后在半导体表面产生电子空穴对：



$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + p^+ \quad (9.1)$$

• 随后，在水中的电子、空穴、阴离子和阳离子，与在空气中氧分子发生了两个反应，直至形成自由羟基OH^0：




$$\begin{aligned}
&O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \\
&H_2O \rightarrow OH^- + H^+ \\
&O_2^- + H^+ \leftrightarrow HOO^0 \\
&2HOO^0 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \\
&H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^0 + OH^- \\
&OH^- + p^+ \rightarrow OH^0
\end{aligned} \quad (9.2)$$

自由基可与污染物发生反应，使其降解直到形成稳定的化合物。Herrmann和Guillard（2000）以及Ye和Ohmori（2002）指出，能与自由基发生反应的污染物有：杀虫剂、清洁剂、染料、除草剂。

氧化钛被认为具有优异的光催化效果。在TiO_2三个相（即金红石，锐钛矿和板钛矿）中，锐钛矿似乎光催化活性更好（Berger，2004）。锐钛矿的禁带宽度约3.2eV，因此必须用紫外线产生电子空穴对。世界上各个实验室采用了不同的方法制备光催化

涂层。

• Ohmori 教授（日本大阪）的研究团队采用大气等离子喷涂以下成分的粗粉：TiO_2（Ohmori 等，2002），掺杂 Fe_3O_4的 TiO_2（Ye 和 Ohmori，2001，2002a，Ye 等，2003）以及掺杂 ZnO 的 TiO_2（Ye 和 Ohmori，2002b）。将尺寸为 0.2μm 的锐钛矿型二氧化钛粉末通过喷雾干燥团聚至最终尺寸约 30μm。他们采用波长 $\lambda=360$nm，辐射照度为 $1mW/cm^2$ 的紫外线测试了乙醛的光降解作用。采用 $TiO_2+10\% Fe_3O_4$（质量分数）粉末的喷涂层的降解效果最好。

• Bertrand 博士的研究小组（法国贝尔福）最初用了上述类似的喷涂技术，如采用喷雾干燥粗锐钛矿粉进行大气等离子弧喷涂（Toma 等，2004）。后来，研究人员采用含 80%（体积分数）锐钛矿的细（25～50nm）TiO_2粉末进行大气等离子喷涂。细粉混合在水和乙醇的溶液里（Toma 等，2005，2006）。他们通过在一个紫外线照射的反应器 NO_x的减少来研究光催化活性。当使用乙醇基悬浮液时活性会降低。

• Pawlowski 教授的研究小组（法国里尔）采用了类似的液料等离子喷涂技术。他们采用尺寸约 0.33μm 金红石型前驱体，并发现金红石转变成了锐钛矿（Tomaszek 等，2006），随喷涂距离的增加转变速率增加（Jaworski 等，2008）。

• Mäkelä 等（2006）采用了火焰液料喷涂技术，将在乙醇里的 $Ti(OC_2H_5)_4$ 悬浮液喷射入由 O_2、N_2和 H_2燃烧产生的火焰，在钢基体上形成 TiO_2纳米颗粒。锐钛矿含量（>80%）随喷距的增加而增加。当基体温度较低时也可形成更多的锐钛矿。这里，制备粉末的方法不像是热喷涂，更像是化学气相沉积。

9.5.2 石油勘探设备

用于石油开采工具的失效源于两体磨损、三体磨损以及冲蚀和腐蚀（Keshavan 和 Kembalyan，1993）。对工具设计进行改进是有限的，而采用涂层可提高其性能。据报道下列零部件采用了涂层：

• 钻头锥，采用 Super D-gun™技术喷涂 WC-15% Co（质量分数）粉末。

• 多晶钻石刀具，采用火焰喷涂，成分为（质量分数）：Ni，43.5% W，6% Cr，1.35% B，1.9% Fe，6.25% Co，1.8% Si 和 3.1C 的自熔合金粉末，喷涂后在炉中重熔。

• 转子，采用 Super D-gun™喷涂，成分为（质量分数）：W，20% Cr，7% Ni 和 6% C 的粉末。

9.5.3 化学精炼容器

一种采用 0.5Mo 钢制造精炼用容器，其直径为 3m，长为 12m。由于可能要遇到高温硫和氨的环境的腐蚀，其壁厚设计为 127mm（Moskowitz，1992）。更换所有容器的费用约 60 万美元，可替代的方案是采用高速火焰喷涂厚度为 760μm 的 316L 不锈钢涂层，整个涂层的施工费用约 12 万美元，保护容器的涂层可使用 2 年。

9.5.4 天然气井管道

用于钻探天然气的井管道系统的端头会发生气蚀磨损和腐蚀。9m 长的管道互相连接起来可达到 3000m 深。由于气体速度和管与管之间的弱接触，管道将受到 H_2S 腐蚀和气蚀的

磨损（Moskowitz，1992）。为改善管之间的接触，在管端头采用高速火焰喷涂制备C-276哈氏合金涂层。超过三个月的现场试验显示了满意的结果。

9.5.5 管道设备表面聚合物涂层

钢管被用于建造管线，将加压天然气从源产地（如俄罗斯北部）输送至气体最终工业用户。管线被埋于地下，因此需要腐蚀保护。通常使用静电喷涂和挤压涂敷三层聚乙烯涂层可获得十分满意的效果。挤压法并不适合复杂的管件，如T形接头、弯头和阀门（Vuoristo等，2003）。火焰喷涂聚乙烯粉末可达到1～3mm厚的涂层。粘结涂层为200μm厚的熔化粘结的环氧涂层或液相粘结的环氧涂层。研究中测试了不同的涂层，并在实际的阀门上进行了制备涂层的演示。

9.5.6 臭氧发生器管

臭氧是化学活性气体，可被当做氧化剂用于水处理、漂白和其他需要强烈氧化的工艺中（Friedrich等，1999a）。斯图加特大学Gadow教授的研究组开展了深入的研究，可在臭氧发生器管中制备臭氧。管道长1～1.5m，直径30～70mm。图9-4为包含喷涂层的管道横断面图。

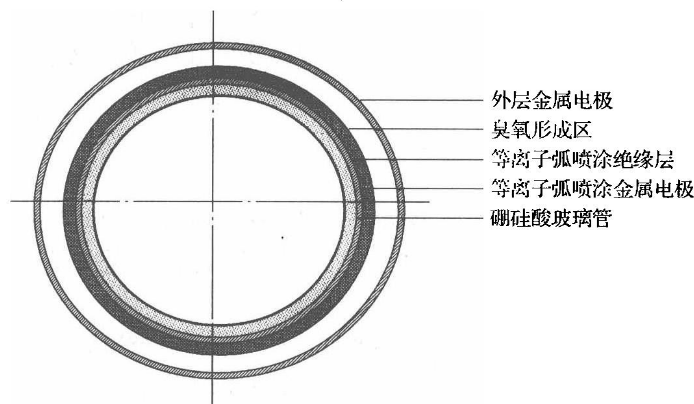


图9-4 斯图加特大学研究的带有热喷涂涂层的臭氧发生器管的横断面图

供应电极采用低频（$v=50\sim625$Hz）高压（最大达12kV）的交流电。电压使得流经的氧气发生放电以形成臭氧。制臭氧的效率随着管道容积的增加而增加，后者反过来可通过使用具有高介电常数的薄绝缘涂层实现。臭氧发生器的制备技术包含以下两种大气等离子喷涂涂层（Friedrich等，1998，1999b）：①直接在硼硅酸盐管上沉积Al+12% Si（质量分数，下同）合金电极；②绝缘涂层Al_2O_3、$Al_2O_3+3\%\ TiO_2$，ZrO_2，$ZrO_2+5\%$或30% CaO和$ZrO_2+Y_2O_3$。在这些陶瓷涂层中，氧化锆基的陶瓷具有最高的臭氧制备效率。

9.6 土木工程

钢制桥梁和混凝土桥梁常遭受含盐的潮湿空气和大气中化学物质的影响，特别是在那些

近海地区（Klinge，1973）。应用电弧喷涂锌或铝涂层，可使钢结构得到许多年的保护。这些金属的化学性质比铁活泼（见第7章，表7-8）。对于美国境内的桥梁，与刷漆相比，热喷涂具有一定的竞争力（Herman，1992）。据报道，以下桥梁用金属喷涂层（主要是Zn）进行保护：

- 挪威的 Rombak 桥（Klinge，1973）；
- 横跨 St. Lawrence 河，长约 1km 的 Pierre Laport 桥（加拿大魁北克）（Jadoin 和 Nadeau，1980）；
- 101 海岸高速公路上的 Cape Creek 桥（美国加州）（Wixson，1993）；
- 在本州和九州岛（日本）之间长约 1km 的 Kanmon 桥（Ishikawa 等，1993；Kobe，1998）；
- Howard Frankland 桥（美国佛罗里达）（Kobe，1998）。

Kanmon 桥的保护技术，是在建桥时将所有的表面用热喷涂 Zn 涂层（75μm 厚）。此后，每8年使用如下所列的聚合物对该桥进行重新涂装（Kobe，1998）：

- 3 层环氧树脂“底层”；
- 1 层聚氨酯树脂中间层；
- 1 层聚氨酯树脂表面层。

9.7 装饰涂层

Eerola（1993）报道了用火焰喷涂在玻璃工艺品上制备铜涂层。通过调节铜的氧化程度（Cu_2O 为红色，CuO 为黑色）可获得不同色彩的涂层，涂层在温度约为 1000～1300K 的玻璃吹制阶段制备。如果将涂层置于空气中氧化会形成黑色涂层。为获得红色涂层，可用其他的玻璃覆盖，以避免进一步氧化。陶瓷氧化物涂层也可用于装饰的目的。大气等离子喷涂可获得白色（氧化铝）、灰色（氧化钛）、蓝色（氧化铝-氧化钛）、黑色（氧化铬）、黄色（氧化锆）等颜色的涂层。

在其他氧化物中少量添加钴氧化物或铜氧化物可制得蓝色（Douglas，1992）。如装饰涂层应用于接触食物的产品（如盘子等）时，应注意到它的生物相容性。此外，涂层通常是多孔的并会吸水和污垢，这会导致它失去原有的颜色。这也就是为什么涂层必须要封孔的原因。

9.8 电子工业

电子工业非常易于创新，并且习惯于将新技术快速引入。从电子工艺人员的角度来看，热喷涂属于制备厚涂层的技术。通常热喷涂涂层的厚度大于 50μm，高于厚膜技术（达到 10μm），远远高于 PVD 或 CVD 技术（通常为几微米）。最近的研究发现，采用真空等离子喷涂细金属粉末（Loch 和 Barbezat，2000）或悬浮等离子喷涂陶瓷“多层涂层”（如 Tomaszek 等，2007）可制备中等厚度（10～20μm）涂层，这使得热喷涂在电子工业中的应用出现了新的可能。

9.8.1　加热器

Shibata 等（1988）曾描述在辊子或板上热喷涂制备的加热器，最近 Prudenziati 等（2006）采用等离子喷涂进行制备。Shibata 和他的同事开发了一种在钢筒上的多层涂层，包含粘结涂层（NiAlMo 合金）、电子绝缘层（$MgAl_2O_4$）以及下列的加热涂层：

- Cu-Zn 铁素体；
- TiO_2 + 10% NiCr（质量分数，下同）金属陶瓷；
- Al_2O_3 + 10% NiCr 金属陶瓷。

Prudenziati 等（2006）开发用于高温（达 873K）的板式或柱式的加热器。加热器包含在金属基体上的下列喷涂层：

- 100μm 厚的氧化铝绝缘涂层；
- 30μm 厚的加热元件，喷涂时使用掩模制备“弯曲”状的 Ni、Ni20Cr 或 Ni5Al 涂层；
- 100μm 厚的盖面保护层。

加热器具有相对较小的尺寸（对于板式的，长和宽只有几厘米），不久就被用于高温下运行的传感器。在玻璃“烹饪容器”上喷涂加热器的工业应用如图 9-5 所示。

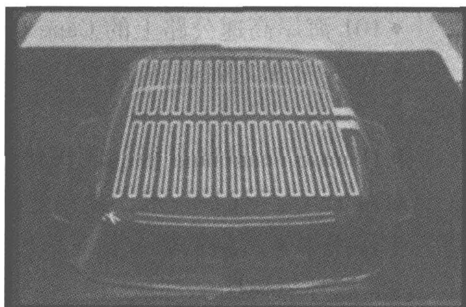


图 9-5　喷涂于玻璃“烹饪容器”上的电加热器

法国 Terolabservices，Villeneuve-Le-Roi 允许复制

9.8.2　溅射靶

Locker 和 Malm（1971）采用大气等离子喷涂钽-铪混合物制备了溅射靶。他们发现，相对于热压法来说，等离子弧喷涂会轻微地引入多一些的非金属杂质，但还可以满足使用要求。此外，Lugscheider 和 Weber（1989）也对热喷涂方法制备溅射靶进行了研究，他们用大气等离子喷涂制备 $YBa_2Cu_2O_{7-x}$ 靶材，能形成具有的临界电流密度为 $J_c = 10^5 \sim 10^6 A/cm^2$ 的高质量的 PVD 薄膜。Müller 等（2000）采用 RF 喷涂法在 Cu 基体上制备了 Cr 靶，作者们对基体的冷却条件进行优化，以获得满意的涂层结合强度。

9.8.3　混合微电子器件基板

早于 1978 年，Smyth 等（1978）报道了将金属-陶瓷基板用于混合微电子器件的想法。此后，其他人也有过类似的想法，如 Braguier 和 Tueta（1980），Golonka 和 Pawlowski（1983），Gorecka-Drzazga 等（1984），Brown 等（1986），Palmer（1992）以及 Prudenziati 等（2006）。基板可采用可伐合金（铁镍钴合金）、Cu、Al 或钢质金属板，以及一个热喷涂绝缘陶瓷层组成，后者通常是 Al_2O_3 陶瓷。金属基体具有高的热导率（λ_m），便于高功率电子电路产生的热耗散掉。基板总的热导率（λ_{tot}）由以下表达式给出（Golonka 和 Pawlowski，1983）：

$$\lambda_{tot} = \frac{\lambda_c (l + d)}{\left[d\left(\frac{\lambda_c}{\lambda_m} + l \right) \right]} \tag{9.3}$$

式中，λ_c是绝缘层的热导率，d 是金属板的厚度，l 是喷涂层的厚度。例如，当选取以下数据：

- $l=100\mu m$ 的 Al_2O_3涂层，在 423K 时的热导率为 $\lambda_c=6W/(m\cdot K)$；
- $d=500\mu m$ 的铜基体热导率 $\lambda_m=400W/(m\cdot K)$。

便可计算出金属-陶瓷基板的总的热导率 $\lambda_{tot}=33W/(m\cdot K)$。该值为喷涂陶瓷层的 5 倍，并且它远大于烧结氧化铝的热导率，烧结 96% Al_2O_3（质量分数）的热导率 $\lambda_c=17\sim29W/(m\cdot K)$。Maissel 和 Glang（1970）后来将其用于微电子基板。Smyth 等（1978）估计，在尺寸为 $25\times25mm^2$可伐合金表面，采用大气等离子喷涂制备氧化铝绝缘层的基板，对于 50 000 片的产量，每块成本约 0.02 美元。

9.8.4 电容器电极

Ikeda 等（1988）将大气等离子弧喷涂铝涂层应用于小尺寸、双层电容器。这种电容器有一个活化的碳纤维电极，喷涂铝是为了减小其电阻。Rairden（1967）通过使用 Al、Ta 和 Nb 涂层获得了同样的应用。最近，van Rodijnen 和 Knepper（2002）改进了一套电弧喷涂装置，目的是为了能在聚碳酸酯膜表面喷涂锌电极而不造成任何热损坏。

9.8.5 混合电子器件的导电路径

铜涂层可用于烧结 Al_2O_3基体上的导电路径。该导电路径的优点是具有低表面电阻 R_s [见第 7 章式（7.28）]，从而可承受大电流，使得它在大功率电子电路得到应用，如在汽车上。可采用真空等离子弧喷涂技术（Braguier 和 Tueta，1980；Pawlowski，1980）制备铜涂层。铜可以非常容易地采用冷喷技术进行喷涂，这可能是未来生产低电阻涂层的一种方法。

9.8.6 微波集成电路

Brigginshaw 和 Riches（1975）描述了采用大气等离子弧喷涂铁氧体插入氧化铝基体中所形成的循环器（微波传能器）。为了提高集成电路的性能，必须进行退火，包括 Mg-Mn 铁氧体。对于一个 7GHz 循环器，电路可达到 800MHz、20dB 带宽。同样地，Harris 和 Janowiecki（1970）报道采用热喷涂 Mg-Mn 铁氧体制作的微波循环器（微波传能器），以及用喷涂铁氧体和绝缘材料的带状线。

9.9 发电和传输

热喷涂提供了制备涂层和大块体难熔材料的可能性，这就是为什么热喷涂技术在发电和传输设备中被广泛使用的原因。一项重要的发展是工作温度范围在 1000～1300K 的固体燃料电池（SOFC）和其他类型的电池。采用热喷涂技术可以制备固体燃料电池的 3 个部件：阳极、阴极、固体电解质。此外，热喷涂层也可用于其他类型的发电机、燃气轮机和锅炉。

9.9.1 固体燃料电池

固体燃料电池（SOFC）的原理见图 9-6。电池中只有两种物态存在：

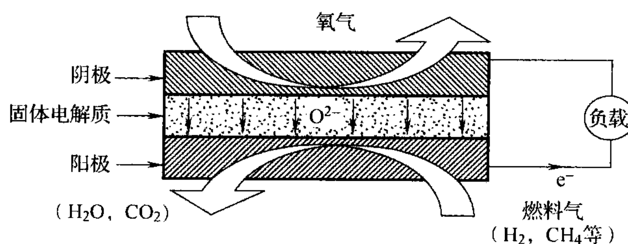


图 9-6 固体燃料电池的原理

- 固态的阴极、电解质和阳极；
- 气态，如在阴极侧的氧气和在阳极侧的还原气体，如氢气或甲烷。

对于氢-氧电池，会发生下列反应：[⊖]

- 在阳极：



$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{9.4}$$

- 在阴极：



$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \tag{9.5}$$

电子产生的电流从阳极到阴极，通过在每个电极上的电化学反应产物形成电动势（EMF）。有 3 种几何形状的 SOFC（Hathiramani 等，2005）：

- 圆柱管，阴极支撑；
- 平板式，电解质支撑；
- 平板式，阳极支撑。

SOFC 的电极应满足以下条件：

- 疏松，开口孔隙率大于 25%；
- 电子和离子传导；
- 热膨胀与电解质相匹配；
- 在高达 1100K 的氧化或还原气氛中稳定。

有关电解质的规范：厚度不超过 50μm，气密，离子传导（没有电子传导），在运行温度下稳定，与电极兼容。

表 9-5 列出了通过部分或全部由热喷涂所制备的 SOFC 例子。电解质以 Y_2O_3或 Sc_2O_3稳定 ZrO_2为主。氧化锆是一种离子传导体，其电导率数据见第 8 章中图 8-39。电解质也应当致密而且薄，这也是为什么常在真空下喷涂（表 9-5 中 1 和 4）或用高能喷涂枪 Triplex Ⅱ™（表 9-5 中 5）制备涂层的原因。在一些研究中，喷涂后进行烧结处理（表 9-5 中 3）。阳极也可采用热喷涂技术制备，主要用 YSZ 和 Ni 的金属陶瓷或者与 NiO 的复合氧化物。电极应当有一定的孔隙，因此选择喷涂参数时应该使颗粒只发生部分熔化。其他方法见表 9-5 中的 2，采用的是低能火焰喷涂技术。最后，SOFC 的阴极主要采用热喷涂钙钛矿涂层，也可以用其他沉积技术，如：

- 浸渍涂布涂层（表 9-5 中的 2）；
- 通过丝网印刷预沉积，然后烧结（表 9-5 中的 5）。

⊖ 网站：[www. annso. freesurf. fr/index. html]。

表 9-5　热喷涂 SOFC 最近的研究概况

序号	文献	电解质			阳极			阴极			断路电压/V	备注
		材料（质量分数,%）	喷涂方法	特征	材料（质量分数,%）	喷涂方法	特征	材料（质量分数,%）	喷涂方法	特征		
1	Mallener 等 1992	8YSZ	真空等离子喷涂	涂层致密	Ni + 8YSZ	真空等离子喷涂	多孔	钙钛矿，$La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_3$	真空等离子喷涂	孔隙率至25%	$U=0.8$	平面型
2	Takenoiri 等 2000	8YSZ	大气等离子喷涂	—	NiO + 8YSZ	火焰喷涂	—	—	浸涂	—	$U=27$（断路）	平面型，Ni 基体
3	Okumura 等 2000	8YSZ（含有 MnO_2 的相同样品）	大气等离子喷涂 + 烧结	立方相，*TEC* =(9.9~10.4)×10^{-6}1/K，厚度60μm	Ni + YSZ	—	—	镧系铬铁矿，$La_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.95\sim1.15}O_{3-x}$	大气等离子喷涂 + 烧结	TEC =9.7~10.0	$U=1.1$	平面型
4	Lang 等 2001	ZrO_2 + 10% Sc_2O_3（摩尔分数）	真空等离子喷涂	孔隙率1.5%~3.5%，厚度23~30μm	NiO + ScSZ	真空等离子喷涂	厚度30~40μm	$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_3$	真空等离子喷涂	厚度20~30μm	$U=1.1$	平面型，Cr 基合金
5	Stöver 等 2006	8YSZ	三阴极大气等离子喷涂	厚度50μm	NiO + YSZ	三阴极大气等离子喷涂		(La, Sr)(Co, Fe) O_3 悬浮液	丝网印刷层的烧结	—	$U=0.9\sim1$	平面型 铁素体 Fe/Cr 合金基体

9.9.2 热电发电机的热电池装置

Batalov 等（2005）报道了热喷涂制备镍铬合金（NiCr）/康铜（NiCu）热电池的技术。他们开发了一种“多丝”高速火焰/电弧喷涂枪。镍铬合金/康铜热电池在高温下通过塞贝克效应产生电流。作者将设计的管式温差电偶置于垃圾焚烧产生的高温废气中。40 个这种温差电偶在 673K 时可产生约为 $U=800\mathrm{mV}$ 的电压。Okuno 等（2004）开发了一种抗硫化的 Fe + 75% Cr（质量分数）涂层用于保护 Na-S 电池的铝壁。为了对铝质容器的内表面进行保护，研发了一种类似于 RotaPlasma™的新喷枪用于圆筒内孔的自动喷涂，据报道每天可喷涂 1300 个容器。

9.9.3 发电厂锅炉

锅炉常用于燃烧煤粉、生物废弃物和/或垃圾。锅炉内部有内含水和蒸汽的管道系统，通过燃料产生的火焰加热管道。外径约 50mm 的管道输送高压（$p \geqslant 17\mathrm{MPa}$）蒸汽，管道外部受到飞灰和燃烧产物的冲蚀和热腐蚀磨损（Kay，1987）。可采用大气等离子（Bennett 和 Quigley，1990）或高速火焰喷涂技术（Kay，1987）在管道上喷涂 310 不锈钢涂层。喷涂可在车间或现场进行。

最近，Langer 等（2005a）提出了用多种喷涂方法喷涂自熔合金涂层（见第 4 章 4.14 节），然后进行喷后处理。Kobayashi 和 Yamaguchi（2004）对应用于锅炉管道高速火焰喷涂的粉末的成分和形貌进行了细致的优化，发现性能最佳的是一种商用 Cr_3C_2 + 25% NiCr（质量分数）金属陶瓷涂层，以及两种作者自己开发的涂层，粉末分别采用喷雾干燥和烧结制成，成分为 Ni_3Al 基体及硼化物增强相，如 ZrB_2、WB、CrB 和 MoB。

9.9.4 固定式燃气轮机

航空发动机涡轮领域转移过来的技术可成功地应用于固定式燃气轮机。例如，Schmitz 等对真空等离子喷涂 NiCrAlY 涂层与电镀铬和“包覆涂层”进行了比较（1984）。涂层被沉积于 Udimet520™合金叶片上，并在电厂 125MW 固定式燃气轮机上进行测试。发现电镀铬涂层的耐蚀性能最好，而真空等离子喷涂层略差一点。气轮机部件尤其是叶片，由于要承受水滴的冲蚀会导致加速磨损（Storch 和 Bick，1993）。高速火焰喷涂厚度为 150 ~ 200μm 的 Stellite 6 涂层，被成功应用于涡轮叶片出口区的保护。Dorfman 等（2004）最近发表了一篇有关涂层在固定式燃气轮机不同部件应用的最新综述，有下列气轮机部件采用了涂层进行保护：

- 燃烧室，采用热障涂层，包含 MCrAlY 粘结层和 YSZ 表面层，后者主要用大气等离子喷涂；
- 过渡段，同样采用热障涂层；
- 进口喷嘴导向叶片，采用高速火焰喷涂 MCrAlY 涂层和大气等离子喷涂 YSZ 涂层；
- 第一级旋转桨叶，真空等离子喷涂 MCrAlY 涂层或最近采用的高速火焰喷涂 MCrAlY 涂层。

9.9.5 水电站

冲蚀和气蚀是水电站中两种主要的磨损机制。电厂设备部件主要用马氏体不锈钢（X5CrNi13.4）制造（Gustafsson，1999）。位于瑞士洛桑的 Lavey 涡轮电厂成功地采用了高速火焰喷涂 CoCr-WC 涂层。由于需要较少的维护服务，该电厂预期能节约大量的资金。

9.9.6 磁流体发电机

磁流体发电机常用于将等离子热能（温度2800K，速度800~900m/s）转化为电能。由于高温、高速和为提高等离子的热传导而加入的钾的影响，磁流体发电机的通道磨损很快。等离子体通道的第一个部分，即在主燃烧室出口处的水冷喷嘴，是采用碳钢制造的，内径范围从约70到532mm，长度为200mm，据报道称，可采用大气等离子弧喷涂由 NiCrAl 粘结层和 YSZ 组成的热障涂层进行防护（Thiagarajan，1990）。

9.10 钢铁工业

热喷涂涂层的一个主要应用，是在生产钢板的连续退火流水线（CAL）上。目前这些流水线有水平和垂直类型的（Fukubayashi，2004）。由于该领域是传统工业领域，本节也选取了一些较老的实例。

9.10.1 连续退火生产线

连续退火生产线是一个连续的热处理工艺，包括加热、冷却和时效过程，以使钢板具有良好的性能和表面质量（Namba 等，1988；Fukobayashi，2004）。板材经清洗后，接着 CAL 的下一步工艺是镀锌。与轧辊相关的主要技术问题是：

- 结瘤，物质从钢板上转移至辊面上；
- 在生产线退火区的高温腐蚀；
- 辊表面涂层的表面粗糙度减小，导致在水平退火线上的板发生“曲折移动”。

在高温退火区的轧辊上有用爆炸喷涂或高速火焰喷涂 Cr_3C_2 + NiCr 金属陶瓷涂层，也可采用大气等离子弧进行喷涂（图9-7），但涂层的硬度略低。

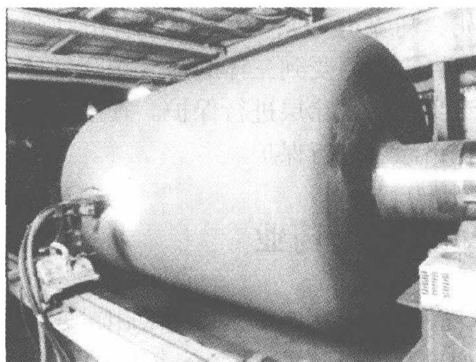


图9-7 连续退火生产线辊采用大气等离子喷涂 Cr_3C_2 金属陶瓷涂层（外径约800mm，长约4500mm）日本神户 Tocalo 公司许可复制

也可以采用金属陶瓷，包括用 MCrAlY 作为金属相（体积分数为15%~60%）和氧化物（Cr_2O_3，Al_2O_3）和/或 Cr_3C_2 碳化物作为增强相（Fukubayashi，2004）。冷却辊是连续退火生产线的一部分，在冷却辊上通过淬火将钢板冷却。Namba 等（1988）应用大气等离子弧喷涂 Al_2O_3 + 25% ZrO_2 涂层，喷涂辊子的使用寿命为2年，相比而言，电镀 Cr 的辊子寿命仅为3个月。

9.10.2 连续镀锌部件

连续退火线之后是镀锌部分，包括沉没辊。沉没辊采用314L不锈钢制造，辊表面喷涂WC-Co涂层，也可以喷涂氧化物涂层，如 Al_2O_3、$Al_2O_3+TiO_2$ 和 $Al_2O_3+ErO_2$ 涂层（Fukubayashi，2004）。推荐采用爆炸喷涂工艺。通常在辊表面的WC-Co涂层上加工2~5mm的螺距，开槽角120°。

9.10.3 立式冷却管

高炉炉壁的立式冷却管被应用于很多高炉中（Hoffman，1980）。管道长2000mm，约50mm直径，在板坯铸造过程中发生渗碳。采用大气等离子喷涂300μm氧化铝-氧化钛涂层以防渗碳发生。据报道，每座高炉有多达上千根管子需要喷涂。

9.11 机械制造业

人们很早就认识到热喷涂在不同机器制造工业领域的应用潜力，如纺织业和泵送施工中，有很多部件经历不同类型的磨损，要用喷涂涂层防护。纺织机械部件的失效是由于运动的纺纱纤维形成的滑动粘着磨损造成的。Kirner（1978）采用大气等离子弧喷涂氧化铬涂层保护纺织机中用于改变纤维方向的钢转筒。应用涂层后，可用铝替代钢作为转筒材料，从而增加了纤维速度和设备的总产量。另外，大气等离子弧喷涂氧化铝-氧化钛涂层也被用于纺织纤维导向部件中（图9-8）。

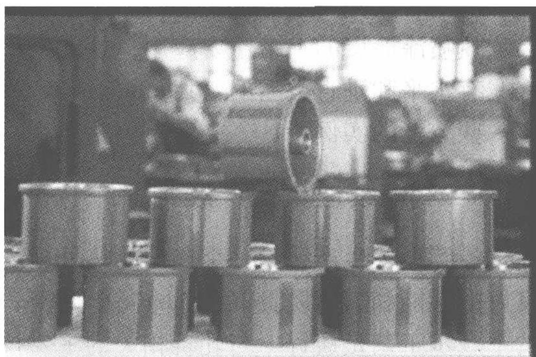


图9-8 纺织纤维导向部件喷涂陶瓷涂层

法国Terolabservices，Villeneuve-Le-Roi许可复制

食品机械中的泵被用于输送液体（如酸奶，巧克力等），这些机械有滑动和旋转的活塞，很容易受到三体磨损（由于液体中存在颗粒）。活塞及其衬套表面可通过大气等离子喷涂生物相容涂层进行保护。真空泵的活塞及其衬套受到滑动磨损，可采用大气等离子喷涂氧化铬涂层进行保护。

9.12 医药业

热喷涂在医学领域的应用主要涉及在假体中的涂层。假体采用“生物惰性”材料制备，如不锈钢、CoCrMo合金或TiAlV合金。涂层的大量应用始于1990，以替代先前所使用的水泥材料，来保证植入体与活的骨组织之间可靠接触。当今采用喷涂的假体有（Tourenne，2004）：髋关节、膝盖、手臂、牙齿。

目前，每年约有1百万膝盖和髋关节需要植入（Heimann，2006）。生物惰性涂层应满足以下要求（Winkler-Gniewek等，1988）：

- 高孔隙率 $P=20\%\sim40\%$，为了扩大假体的表面；
- 在体内的生物相容性和稳定性；
- 与假体有相当好的结合强度；
- 骨"长入"后涂层不能剥落。

在这方面的一个实例是用真空等离子弧喷涂制备的钛涂层。而占有市场份额更多的则是生物活性涂层，这些涂层常采用羟基磷灰石，可促进假体在骨内的植入。尽管其他生物活性陶瓷也曾测试过，如碳酸钙 $CaCO_3$（Langer，2002），在医学行业中等离子喷涂羟基磷灰石涂层已成为了标准。图9-9为典型的髋关节假肢柄。

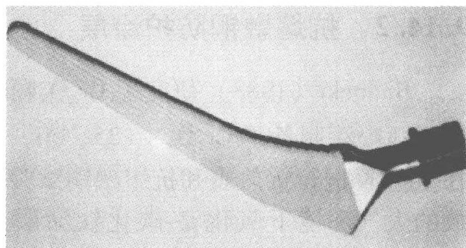


图9-9 部分喷涂生物活性羟基磷灰石陶瓷涂层的髋关节假肢的股骨柄

生物相容性涂层在骨内溶解，溶解速度决定于其结晶度。事实上，非晶相的磷酸钙溶解最快，不同的相的溶解速度不同（见第8章，图8-51）。生物活性羟基磷酸钙涂层与金属假体的结合并不是很好，这与喷涂方法有关，由于喷涂过程中颗粒只是部分熔化所致（见第5章，图5-24）。可以通过应用 TiO_2 中间层的方法，将涂层的结合强度从5～20MPa提高至50MPa（Heimann，2006）（采用ASTM 633-01测试）。另外一个提高羟基磷灰石涂层结合强度的可行的方法是Medicoat公司（Niederrohrdorf，瑞士）提出的，用真空等离子弧喷涂生物惰性的钛作为中间层。

9.13 采矿业

煤矿用液压支柱常遭受侵蚀性矿井水的腐蚀（Matejka，1988）。沉积于支柱内部含有青铜部件的涂层作为"配合面"，同时它还应满足：耐蚀、耐磨、对青铜具有适合的摩擦性能。

为达到该目的，设计了一种厚400μm的大气等离子喷涂颗粒的复合涂层。混合粉末的成分（体积分数,%）为：NiCrBSi自熔合金，35CuSn10和 $5MoS_2$。涂层喷涂于250mm直径的内壁。喷涂层的应用使钢制支柱的使用寿命增加3倍。

9.14 有色金属工业

9.14.1 热挤出模具

热挤压技术被用于制造黄铜或纯铜的无缝管。被挤压的材料处于"塑性状态"（温度为1070K）并通过模具挤压后达到需要的外径（Modi等，1986）。不带涂层的钢模［成分为（质量分数,%）Fe+5Cr+1C+0.4V+0.2Mo］挤压次数低于22次，可采用大气等离子喷涂以下梯度复合涂层对模具进行防护：

- 50μm厚的NiCr粘结层；
- 100μm厚的氧化铝表面层；
- 三种100μm厚的颗粒复合涂层，采用NiCr和 Al_2O_3 混合粉，比例为25：75，50：50

和75：25。

采用涂层保护的模具可用58次，每年可节约7800美元。

9.14.2 抗熔融铜防护涂层

Bialucki（1988）研究了Cr_2O_3颗粒复合材料，在带NiCrAl粘结层的低碳钢板上采用等离子弧喷涂制备了$Cr_2O_3+(25, 50, 75)\%$ TiC（质量分数）和MgO+50% $ZrSiO_3$涂层，并在1470K进行抗热震和抗熔融铜试验。氧化铬-碳化钛涂层显示出较好的抗热震性能。在开放的大气环境下氧化铬-碳化钛涂层只能提供有限的5h保护，其后涂层溶于熔融的铜和渣中。

9.14.3 抗熔融锆防护涂层

类似锆这类反应金属的熔化常采用石墨坩埚在真空下进行。为避免碳的污染，在坩埚表面必须涂上一层涂层（Bird和Holcombe，1992）。涂层的要求如下：

- 在高于2000K温度（Zr的熔点为2125K）时不会开裂；
- 在熔融锆中不溶解。

采用下列“多层涂层”满足了这些要求：

- 在氩气氛下喷涂400μm厚的Mo粘结层；
- 200μm厚的颗粒复合材料Mo+50% CaSZ（质量分数）作为中间层；
- 400μm厚CaSZ作为顶层。

9.15 核工业

核装置是许多国家使用能源的重要组成分支。石油价格的增长促使了新一代核装置的研究，包括磁约束核聚变装置，如国际热核聚变试验反应堆（ITER）和其他的。装置所包括的与高温等离子弧接触的部件应当施加保护以抵抗高热负荷。

9.15.1 托克马克装置的部件

托克马克装置是老一代的核聚变装置，需要采用涂层来保护限制器和装甲部件，具有抗热疲劳、难熔和低或中等原子数（Mullendore等，1981）。涂层必须很厚以抵抗严重的离子冲蚀。为满足该目的，在纯铜、316不锈钢、纯Ta和POCO石墨上采用大气等离子弧喷涂TiC、VC、TiB_2及它们与V和B的复合材料。喷涂后采用热等静压处理。虽然还没有最终的定论，但这类涂层，比如在Cu板上的TiC或者在Ta板上的VC涂层，在1000K和1770K热疲劳测试性能相当好。

9.15.2 磁聚变装置

Smith等（1991）采用真空等离子弧喷涂在铜复合材料基体上制备了高纯铜涂层。涂层喷涂于Glidcop™管表面并作为中间层，使得将石墨防护壳与管道钎焊成为可能。这些组装的部件成功地通过了表面热流冲击高达$q=2kW/cm^2$的电子束测试。同一作者也采用了惰性等离子弧喷涂技术在不锈钢表面制备了Be涂层。在现场修复了核聚变装置中被破坏的涂层

壁面。Hollis 等（2005）对用于 ITER 反应堆的第一壁材料 Be 进行了大量的研究。采用真空等离子弧喷涂技术在铜合金（Cu-0.65Cr-0.1Zr）表面制备 Be 涂层应满足以下条件：

- 厚度应该为 5～10mm；
- 制备涂层的温度低于 923K，以避免基体发生冶金相变；
- 降低成本，应避免采用中间层和喷涂后处理；
- 减少工人接触有害的铍。

作者开发的真空等离子弧喷涂 Be 涂层技术，涂层具有低的孔隙率（<2%）并避免了基体的冶金相变。最后，采用真空喷涂的 W 涂层可用于先进聚变装置中等离子相互作用的表面防护上。这是 Malléner（2001）在采用铜或铜合金制备的偏滤器的翼上进行试验，并成功进行高密度电子束测试。该材料具有高原子数并可作为装甲材料应用。

9.16 造纸工业

9.16.1 烘缸

烘干是造纸工业中消耗能量最多的工艺。因此，甚至一个适度的干燥效率的提高都能节约大量的生产成本（Lenling 等，1992）。所谓的单烘缸常用于烘干薄纸，烘缸是直径 6000mm，长 7000mm 的铸铁圆筒，烘缸内通入压力为 1MPa 的过热蒸汽，用于干燥“粘贴”在烘缸表面上连续的纸张，烘干的纸随后从烘缸上刮掉（清洁刮刀）。“刮除”过程会对烘缸表面造成磨损。因运输烘缸的费用高，一般采用现场喷涂（图 9-10）

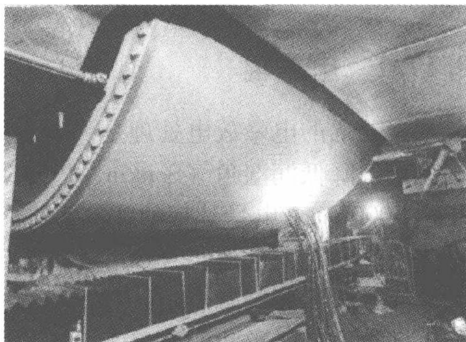


图 9-10　现场采用大气等离子弧喷涂在烘缸表面喷涂 Mo 涂层
日本神户 Tocalo 公司许可复制

用于提高烘缸耐磨性的技术包括：

- 电弧喷涂 AISI 420 不锈钢（Ritchie，1983）；
- 大气等离子弧喷涂 Mo（见图 9-10）；
- 大气等离子弧喷涂含 Mo 的 Ni 基涂层（Melkert 和 Renner，1987）。

喷涂过程持续超过 40h，且可能使用超过 1000kg 喷涂材料。为提高喷涂效率可采用多枪喷涂工艺。脉冲干燥是通过热（$T=473 \sim 673$K）和过压（$p=3 \sim 6$MPa）同时作用来处理湿纸。Lenling 等（1992）的研究报道显示采用大气等离子弧喷涂复合涂层，对避免纸的分层是有效的。复合涂层的组成为：

- 80～130μm 厚的 NiAlMo 粘结层；
- 厚度为 380μm 掺杂 HfO_2 的 ZrO_2 + 8% Y_2O_3（质量分数）多孔涂层（$P=17\%$）；
- 成分类似的致密涂层（$P=5\% \sim 7\%$），50μm 厚。

事实上，喷有涂层的烘缸具有较好的干燥效率并能够制出高质量的纸品。

9.16.2 压光辊

典型的压光辊直径为 1300mm，长约 3500mm。辊运行时表面与刮浆刀接触而造成磨损。

标准的表面处理技术是电镀硬铬，辊的使用寿命3~6个月。而采用高速火焰喷涂 100μm 厚的 WC-NiCr 或 WC-Co 耐磨涂层，喷后抛光处理使表面粗糙度达到 $Ra=0.01\sim0.03\mu m$，压光辊的服役寿命可提高到2年以上（图9-11）。

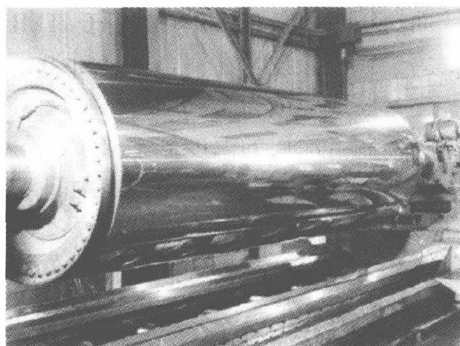


图9-11 采用高速火焰喷涂技术制备 WC-Co 涂层，喷后抛光的压光辊
日本神户 Tocalo 公司许可复制

9.16.3 锅炉管道

纸浆工业中的锅炉用于燃烧“黑液”和无机化合物（Gustaffson，1986）。锅炉是一个化学反应装置，燃料的有机部分被燃烧而无机部分则用于还原氯化钠。锅炉的内管道为钢制并经受带有冲蚀的化学腐蚀。Kanthal M™涂层，一种含 Fe、Cr 和 Al 的合金，被用于丝材火焰喷涂制备保护涂层。Gustaffson 所报道的涂层可在工厂或现场进行喷涂，9 个月后的检验表明，涂层没有产生任何腐蚀的迹象。

9.17 印刷和包装工业

9.17.1 电晕辊

聚乙烯的电晕放电处理是一种成熟的表面活化处理方法，它提高了印刷油墨的粘着力，也就是说降低润湿角（Sonkin，1977；Hansmann，1981）。典型的电晕辊直径 250~500mm，长达 5000mm。电晕处理的关键部件之一是绝缘层处理辊（通常称为电晕辊）。传统的方法是在辊表面涂上硅树脂（Gilbertson，2004）。自 20 世纪 80 年代中期以来，辊表面开始用大气等离子弧喷涂制备涂层，制备的绝缘涂层应满足以下要求：

- 抗聚乙烯织物的磨损；
- 击穿电压高于 20kV；
- 相对介电常数范围 $\varepsilon_r=6\sim9$，也就是与硅树脂没有很大的不同；
- 整个服役过程中介电常数应保持不变。

大气等离子弧喷涂氧化铝涂层十分耐磨，但为满足其他要求还得采取一些措施。氧化铝喷涂层的绝缘强度范围为 100~175kV/cm（第8章，表8-33 中1）。因此，为达到20kV 的击穿电压，必须有2mm 厚的涂层并仔细地对喷涂工艺参数进行优化（Pawlowski，1987）。“厚”的氧化铝涂层应沉积于热膨胀系数介于氧化铝和金属辊之间的中间涂层上，这样可使喷涂后所产生的热应力降低。热应力会导致裂纹的形成和击穿电压降低（见第7章图7-7）。“击穿”会中断聚乙烯的处理，就必须“更换”辊。如果辊子很轻的话，换起来就会容易——这就是最近为什么用铝来制作辊的原因。想成功开发带氧化铝涂层的铝质电晕辊，就需要对铝-氧化铝金属陶瓷进行仔细地研究（见第8章图8-36 和图8-37）。“喷涂态”氧化铝涂层的结晶形式为吸湿的 γ-Al_2O_3相。介电常数取决于涂层中水的含量。因此，为了保持绝缘体在电晕处理时的稳定性，涂层必须采用硅树脂进行喷后的封孔处理。根据发生器的偏振态，电晕辊上的陶瓷涂层是用大气等离子弧喷涂电绝缘 Al_2O_3涂层（图9-12）或者 Al_2O_3-TiO_2 导电涂层（图9-13）。

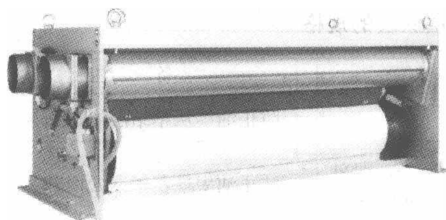


图9-12　辊表面喷涂电绝缘氧化铝涂层的电晕“处理器”
德国汉堡 Softal 电子公司许可复制

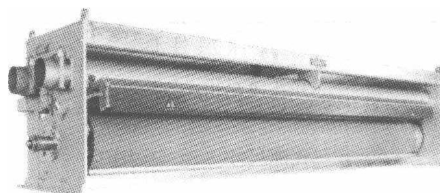


图9-13　辊表面喷涂辊导电氧化铝-氧化钛涂层的电晕“处理器”
德国汉堡 Softal 电子公司许可复制

9.17.2　网纹辊

网纹辊常用于柔板印刷机（图9-14），辊的尺寸取决于印刷机械。典型的网纹辊见图9-15所示。

网纹辊1用于传输定量精确的油墨从墨盒3至印刷辊4。油墨的数量由雕刻在辊表面的网穴深度和密度所决定。过量的油墨被刮刀2刮除

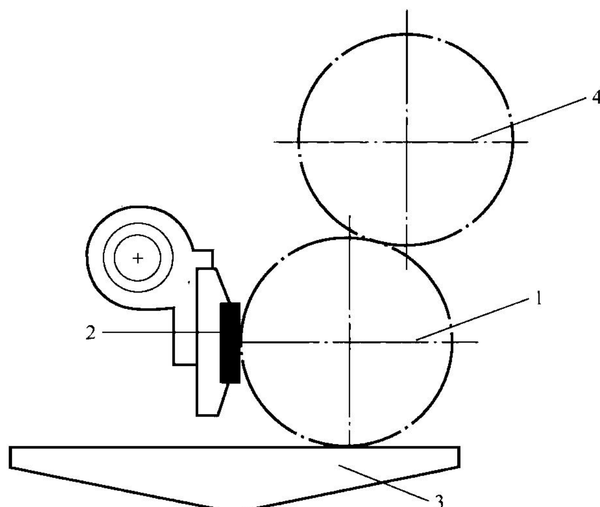


图9-14　柔板印刷机部件的示意图
1—网纹辊　2—刮刀　3—墨盒　4—印刷辊

网纹辊早期传统技术包括：电镀铜-镍粘结层，接着用金刚石压头机械雕刻，最后电镀一层耐磨的铬涂层。现代的网纹辊则是由在合金粘结层上等离子弧喷涂氧化铬陶瓷涂层构成。自1980年开始，最初使用大气等离子弧喷涂技术的是位于美国印第安纳波利斯的联合碳化物公司（Union Carbide），后来有Praxair ST，接着有许多公司，包括德国柏林的W Haldenwanger公司。喷涂的陶瓷涂层经金刚石砂轮磨削、抛光，CO_2激光器雕刻（见第4章，图4-21），然后再次“激光后抛光”处理。一些陶瓷涂层的性能列于表9-6。这些要求用氧化铝涂层是可以满足的，尽管激光雕刻处理后氧化铝涂层变为透明，使得无法对深度进行显微检测。另一方面，实验室阶段对氧化铝-氧化钛涂层曾进行过研究，这将在随后进行讨论，但是这些陶瓷与一些油墨有相互作用（Douglas，1992）。目前，主要使用的还是氧化铬涂层，大气等离子弧喷涂可很方便地制备氧化铬涂层，表9-6中1~4详细说明了涂层的性能。比较困难是还原的金属夹杂，由Cr^{3+}还原成Cr^0。为避免还原可采用以下措施：

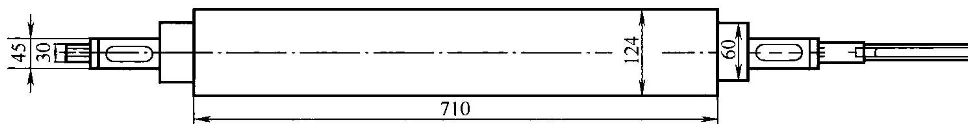


图9-15　典型网纹辊的示意图

表 9-6 用于网纹辊产品顶层涂层的规格

编　号	涂层性能	性能要求	备　注
1	开孔或互相连接的孔隙	低（<5%）	防止油墨从粘结层渗透到金属辊
2	孔隙尺寸	小，小至网穴的一半，即对于线数 300 线/cm 时为 15μm	防止油墨堆积于网穴内部
3	硬度	>1000HV	提高耐磨性
4	内聚结合强度	高弹性模量和高韧性	保证涂层完整
5	金属杂质	无杂质	提高耐蚀性
6	光线吸收	高光线吸收	对于波长 λ = 10.6μm（CO_2激光）和 1.6μm（Nd：YAG 激光）

- 采用氧作为载气；
- 用于喷涂的 Cr_2O_3粉末采用酸洗以去除亚氧化物；
- 使用喷雾干燥的粉末（见第 1 章图 1-8）非常必要，尽管喷涂时需要较大的电功率（Bartnik 等，1992）和因此而采取的粉末致密化过程（第 1 章图 1-10 和图 1-11）；
- 使用结晶的粉末，如同 Pawlowski（1996）所讨论的。

在表 9-6 中所列的第 6 条是采用适当的磨削和抛光工艺后达到的。为保证雕刻过程中激光焦点一致，涂层粗糙度必须很小。另一方面，光亮的表面可作为“镜子”，这样只有小部分激光束可用于“烧蚀”网穴。优化的 R_{max}值范围为 1 ~ 3μm。雕刻网穴的表面见第 4 章图 4-18 所示。陶瓷网纹辊的市场分布如下：

- 用于新印刷机械的辊；
- 采用陶瓷辊替代电镀辊；
- 替代用过的陶瓷网纹辊。

该项技术的进展，首先是采用了对环境和工人更为友好的氧化钛和氧化铝-氧化钛涂层（Tomaszek 等，2004）或 WC 涂层（Langer 等，2005b）替代氧化铬涂层。大气等离子弧喷涂 Al_2O_3 + 40% TiO_2（质量分数）涂层具有相对低的孔隙率（P = 1.9%）、可接受的硬度 $1083HV_{0.3}$、相当均匀的氧化铝-氧化钛尖晶石组成（见第 4 章图 4-21）、对 CO_2激光吸收性能较好以及可产生少量的液相导致所谓的过流效应（Pawlowski，1999）。另外，采用高速火焰喷涂 WC-Co 金属陶瓷涂层也是一种可能的解决方案，尽管喷涂层不均匀，并还应进行些耐“油墨腐蚀”的测试。雕刻技术的进步在于固态 Nd：YAG 激光的应用。最后，辊体可采用“轻质”材料如碳或玻璃增强复合材料制成（Langer 等，2005b）。

9.18 造船和海军工业

9.18.1 船舶燃气轮机引擎

为航空引擎开发的涂层通过一些小的调整后可用于船舶燃气轮机。因而，采用带保护气氛的等离子弧或真空等离子弧喷涂成分（质量分数）为 Co + 25% Cr + 10.5% Al + 2.5% Hf + 5% Pt 的粉末，被用于美国海军测试船 LM2500 船舶引擎的二级高压涡轮叶片进行喷涂

(Wortman 1985)。热腐蚀燃烧装置的测试表明，热喷涂涂层相比成分相似的 PVD 涂层更为有利。Streeter 和 Sampson（2000）将高速火焰喷涂 NiCrB 涂层（1.5mm 厚）应用于燃气涡轮轴的动力级，以及许多与智利海军有关的热喷涂的应用。

9.18.2 蒸汽阀杆

大气等离子弧喷涂层已用于美国海军航空母舰的阀杆（Travis 等，1992）。阀杆基体为 410 不锈钢，喷涂时采用 NiCrAlMoFe 作粘结层，顶层涂层成分（质量分数，）为：ZrO_2 + 18% TiO_2 + 10% Y_2O_3。喷涂后进行封孔处理。对服役 4 年后的涂层进行金相观察和热波分析，结果显示涂层没有任何结构变化或“剥离”。通过应用热喷涂整修后的阀杆每根可节约 880 美元。

9.18.3 防滑直升机飞行甲板

电弧喷涂铝涂层作为防滑涂层在飞行甲板上得到成功应用（Sulit 等，1980），该涂层至少要有三年的耐蚀能力，已在美国海军的部分舰船获得成功应用。

参 考 文 献

[1] Anon (1986). *The Jet Engine*, Rolls-Royce plc, Derby, UK.

[2] Bach, F.W., Duda, T., Unterberg, W. and Josefiak, L.A. (2000). Atmospheric plasma spraying of run-in-coatings for twin-screw-compressors, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1155–1158.

[3] Barbezat, G. (2005). Application of thermal spraying in the automobile industry, in *Proceedings of the 2nd Rencontres Internationales sur la Projection Thermique*, L. Pawlowski (Ed.), 1–2 December, Lille, France, Sulzer Metco AG, Wohlen, Switzerland, pp. 231–235.

[4] Barbezat, G. (2006). Application of thermal spraying in automobile industry, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 2028–2031.

[5] Barbezat, G., Keller, S. and Wuest, G. (1999). The advantage of the plasma spray process for the coating of cylinder bores on AlSi cast alloy in the automotive industry, in *Proceedings of the United Thermal Spray Conference*, E. Lugscheider and P.A. Kammer (Eds), DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 10–14.

[6] Bartnik, Z., Bialucki, P., Kozerski, S., Bork., P., Schrader, B., Clinton, G., Davies, K., Guglielmi, F. and Pawlowski, L. (1992). Improvements in manufacturing technology of wear resistant plasma sprayed Cr_2O_3 coatings, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 983–995.

[7] Batalov, M., Kosikowski, D. and Mohanty, P.S. (2005). Design, fabrication and characterization of sprayed thermopiles, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '05*, CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[8] Bennett, A.P. and Quigley, M.B.C. (1990). The spraying of boiler tubing in power stations, *Weld. Met. Fabri.*, November, 485–489.

[9] Berger, L.-M. (2004). Titanium oxide – new opportunities for an established coating material, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[10] Bialucki, P. (1988). The development of plasma sprayed layer for contact with liquid

copper and slag, in *1st Plasma Technik Symposium*, Vol. 1, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll and S. Sandmeier (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 263–271.

[11] Bird, E.L. and Holcombe, Jr, C.E. (1992). Investigation of plasma-sprayed laminates for high temperature melting operations, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 625–629.

[12] Braguier, M. and Tueta, R. (1980). Supersonic and vacuum arc plasma spraying apparatus characteristics and application to metallic coatings, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 167–172.

[13] Brigginshaw, P.M. and Riches, E.E. (1975). Developments of MIC circulators from 1 to 40 GHz, *IEEE Trans. Mag.*, **Mag-11**, 1273–1275.

[14] Brown, L., Herman, H. and MacCrone, R.K. (1986). Plasma sprayed insulated metal substrates, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 507–512.

[15] Brozek, V., Buzek, V., Kolman, B. and Chraska, P. (1993). Ceramic membranes produced by APS technology, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications*, C.C. Berndt and T.F. Bernecki (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 649–654.

[16] Crabos, F. (2003). Application de la projection thermique contre l'oxydation/corrosion haute température, in *Proceedings of the 1st Rencontres Internationales sur la Projection Thermique*, L. Pawlowski (Ed.), 4–5 December, Lille, France, Sulzer Metco AG, Wohlen, Switzerland, pp. 86–96.

[17] Dorfman, M.R., Nonni, M., Mallon, J., Woodard, W. and Meyer, P. (2004). Thermal spray technology growth in gas turbine coatings, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[18] Douglas, R. (1992). Colour-coded ceramic coatings, *Adv. Mater. Proc.*, **142**, 4.

[19] Ducos, M. and Durand, J.-P. (2001). Thermal coatings in Europe: a business perspective, *J. Therm. Spray Technol.*, **10**, 407–411.

[20] Eerola, M. (1993). Flame spraying copper on glass artware, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**, 48–52.

[21] Friedrich, C., Gadow, R., Killinger, A. and Voss, A. (1998). Combined metallurgical and ceramic coating in the development of tubular ozone generators, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1083–1091.

[22] Friedrich, C., Gadow, R. and Killinger, A. (1999a). Thermally sprayed multilayer coatings as electrodes and dielectrics in high efficiency ozonizer tubes, in *Proceedings of the United Thermal Spray Conference 99*, H. Lugscheider and P.A. Kammer (Eds), DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 676–683.

[23] Friedrich, C., Gadow, R., and Killinger, A. (1999b). Atmospheric plasma sprayed dielectric ceramic coatings for ozonizer tubes, in *American Ceramic Society 101 Annual Meeting*, 25–28 April, Indianapolis, IN, USA, Symposium E: Dielectric Materials and Devices.

[24] Froning, M. Ruggiero, P., Tsiao, J., Marnix, J., Alford, C. and Shubert, G. (2004). Transition of a world class HVOF thermal spray capability into a US engine overhaul facility, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[25] Fujishima, A. and Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **238**, 37–39.

[26] Fukubayashi, H.H. (2004). Present furnace and pot roll coating and future development, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[27] Gilbertson, T. (2004) Corona-treating rolls, *J. Therm. Spray Technol.*, **13**, 488–489.
[28] Golonka, L. and Pawlowski, L. (1983). Ceramic on metal substrates produced by plasma spraying for thick film technology, *Electrocomp. Sci. Technol.*, **10**, 143–150.
[29] Gorecka-Drzazga, A., Golonka, L., Pawlowski, L. and Fauchais, P. (1984). Application of the plasma spraying process to the production of metal–ceramics substrates for hybrid microelectronics, *Rev. Int. Hautes Tempér. Refract.*, **21**, 153–165.
[30] Grasset, G. (2003). Solutions de remplacement du chrome revêtements par projection thermique et par codéposition électrolytique, in *Proceedings of the 1st Rencontres Internationales sur la Projection Thermique*, L. Pawlowski (Ed.), 4–5 December, Lille, France, Sulzer Metco AG, Wohlen, Switzerland, pp. 197–202.
[31] Gustafsson, S. (1986). Thermal coating as corrosion protection in boilers, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 19–28.
[32] Gustaffson, S., Wasserman, C. and Chapuis, L. (1999). Surface protection of components for hydro power stations, in *Proceedings of the United Thermal Spray Conference '99*, H. Lugscheider and P.A. Kammer (Eds), DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany, pp. 82–85.
[33] Hansmann, J. (1981). Oberflächebehandlungsmethoden zur Haftverbesserung, *Papier Kunstoff-Verarb.*, (7), 1–8.
[34] Harris, D.H. and Janowiecki, R.J. (1970). Arc plasma deposits may yield some big microwave dividends, *Electronics*, **2**, 108–115.
[35] Hathiramani, D., Vassen, R., Stöver, D. and Damani, R.J. (2005). Plasma sprayed components for SOFC applications, *2nd Rencontres Internationales sur la Projection Thermique*, 1–2 December 2005, Lille, France, invited presentation.
[36] Heimann, R.B. (2006). Thermal spraying of biomaterials, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 2012–2019.
[37] Herman, H. (1992). American bridges falling down: Guest commentary, *J. Therm. Spray Technol.*, **1**, 195–196.
[38] Herrmann, J.-M. and Guillard, C. (2000). Photocatalytic degradation of pesticides in agricultrals used waters, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série II c, Chimie/Chem.*, 3, 417–422.
[39] Hoffman, J.W. (1980) Thermal spraying in Australian mining and secondary industries, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 58–61.
[40] Holcombe, Jr, C.E. (1978). Fabrication of thin walled ceramic structures, *Ceram. Bull.*, 57, 610.
[41] Hollis, K.J., Bartram, B.D. and Rödig, M. (2005) Plasma sprayed beryllium for high heat flux components, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '05*, CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.
[42] Ikeda, M., Nishino, A. and Yshida, A. (1988). Application of plasma sprayed Al coatings to electronic components and housing product, in *International Symposium on Advanced Thermal Spraying Technology and Allied Coatings*, High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 223–227.
[43] Ishikawa, K., Seki, M. and Tobe, S. (1993). Application of thermal spray coatings to prevent corrosion of construction in Japan, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications*, C.C. Berndt and T.F. Bernecki (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 679–684.
[44] Jaworski, R., Pawlowski, L., Roudet, F., Kozerski, and Le Maguer, A. (2008). Influence of suspension plasma spraying process on TiO_2 coatings microstructure, *J. Therm. Spray. Technol.*, doi: 10.1007/s11666-007-9147-z.
[45] Jodoin, N. and Nadeau, M. (1980). The biggest on-site metallizing project Pierre-Laporte bridge, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 53–57.
[46] Kay, A. (1987). Jet Kote application for corrosion protection, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 393–397.
[47] Keshavan, M.K. and Kembalyan, K.T. (1993). Wear characterization and practical appli-

cations of thermal spray coatings in drilling applications, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications*, C.C. Berndt and T.F. Bernecki (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 635–641.

[48] Kirner, K. (1978). Plasmaspritzen in der Mengenfertigung, *WT Zeit. Indust. Fertig.*, 68, 465–470.

[49] Kirner, K. (1980). Plasma spraying of free standing ceramic bodies, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 14–19.

[50] Klinge, R. (1973). Metal spraying on bridge work in Norway, in *Proceedings of the 7th International Metal Spraying Conference*, The Welding Institute, Cambridge, UK, pp. 224–231.

[51] Kobayashi, Y. and Yamaguchi, S. (2004) Development of thermall sprayd coating applied for boiler tube, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[52] Kobe, S. (1998). A review on protection against corrosion, oxidation and hot corrosion by thermal spray coatings, in *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, C. Coddet (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 3–11.

[53] Lang, M., Henne, R., Schaper, S. and Schiller, G. (2001). Development and characterization of vacuum plasma sprayed thin films solid oxide fuel cells *J. Therm. Spray Technol.*, 10, 618–625.

[54] Langer, G., Kwo, J. and Murano, D. (2002). New coating solutions for biomedical applications, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '02*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 192–195.

[55] Langer, G., Kremsner, A. and Polak, R. (2005a). TeroComposite™ – coating solutions against high-temperature corrosion and erosion in boiler applications, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '05*, CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[56] Langer, G., Wewel, M. and Wand, R. (2005b). Carbide coatings on fibre-reinforced anilox rollers using TeroStar™ process, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '05*, CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[57] Lenling, W.L., Smith.M.F. and Orloff, D.I. (1992). Thermal coating development for impulse drying, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 619–624.

[58] Loch, M. and Barbezat, G. (2000). Characteristics and potential application of thermally sprayed thin film coatings, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1141–1144.

[59] Locker, L.D. and Malm, D.L. (1971). Fabrication of sputtering sources by plasma spraying: tantalum–hafnium mixtures, *Rev. Sci. Instr.*, 42, 1696–1698.

[60] Longo, F.N. (1992). Thermal spray coatings markets, trends and forecasts, in *Proceedings of the 1st Gorham's International Thermal Spray Coatings Conference*, Cambridge, MA, USA, 8–10 November.

[61] Lugscheider, E. and Weber, T. (1989). Plasma spraying of Bi–Sr–Ca–Cu–O high temperature superconductors, in *Thermal Spray: Research and Applications*, ed. T. Bernecki (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 635–640.

[62] Lutz, E.H. (1993). Plasma ceramics, *Powder Met. Int.*, 25, 131–137.

[63] Lutz, E.H. and Florian, R. (1993). Schweißen von Plasmakeramik, *Keram. Zeit.*, 45, 458–460.

[64] Maissel, L.I. and Glang, R. (1970). *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw Hill, New York, NY, USA.

[65] Mäkelä, J.M., Hellstén, S., Silvonen, J., Vippola, M., Levänen, E. and Mantylä, T. (2006). Collection of liquid flame generated TiO_2 nanoparticles on stainless steel surface, *Mater. Lett.*, 60, 530–534.

[66] Malléner, W. (2001). Tungsten coatings for divertor wings, in *Thermal Spray: New*

Surfaces for a New Millenium, C.C. Berndt, K.A. Khor and E. Lugscheider (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 55–60.

[67] Mallėner, W., Wippermann, K., Jansen, H., Li, Z. and Stöver, D. (1992). VPS fabrication of electroactive solid oxide fuel cell memebranes, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 835–838.

[68] Manning-Meier, S., Gupta, D.K. and Sheffler, K.D. (1991). Ceramic thermal barrier coatings for commercial gas turbine engines, *J. Met.*, March, 50–53.

[69] Matejka, D., Berezovsky, M., Palka, V., Kolenciak, V. and Ivan, L. (1988). The development of plasma sprayed coatings for use in the production and repair of hydraulic steel mine props, in *1st Plasma Technik Symposium*, Vol.1, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll and S. Sandmeier (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 247–257.

[70] Meetham, G.W. (1985). Coating requirements in gas turbine engines, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 3, 2509–2515.

[71] Meiners, E. (1996). Mikrostrukturierung von Makrooberflächen–Laserwendungen in der Druckformenherstellung, in *Proceedings of the 6th European Conference on Laser Treatment of Materials*, F. Dausinger, H.W. Bermann and J. Sigel (Eds), AWT, Stuttgart, Germany, pp. 663–674.

[72] Melkert, S. and Renner, G. (1987). Wear and temperature characteristics of thermal sprayed yankee dryers, in *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, D.L. Houck (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 227–232.

[73] Modi, M.D., Modi, S.C. and Mayuram, M.M. (1986). A case study on the use of plasma sprayed oxide ceramic coatings in hot extrusion dies for non-ferrous metals, in *Advances in Thermal Spraying*, Pergamon Press, New York, NY, USA, pp. 359–366.

[74] Moskowitz, L.N. (1992). Can HVOF coatings solve the economic and technical corrosion problems in refineries and chemical plants?, in *Proceedings of the 1st Gorham's International Thermal Spray Coatings Conference*, Cambridge, MA, USA, 8–10 November.

[75] Müller, M., Heimann, R.B., Gitzhofer, F., Boulos, M.I. and Schwarz, K (2000). Radio frequency plasma processing to produce chromium sputter targets, *J. Therm. Spray Technol.*, 9, 488–493.

[76] Mullendore, A.W., Whitley, J.B. and Mattox, D.M. (1981). Thermal fatigue properties of coated materials for fusion device applications, *J. Nucl. Mater.*, 103–104, 251–256.

[77] Namba, Y., Itoh, S., Okura, M., Takatsuka, K. and Kawata, S. (1988). The application of plasma sprayed coatings for cooling rolls in continuous annealing lines, in *International Symposium on Advanced Thermal Spraying Technology and Allied Coatings*, High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 229–234.

[78] Nguyentat, T., Dommer, K.T. and Bowen, K.T. (1992). Metallurgical evaluation of plasma sprayed structural materials for rocket engines, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 321–325.

[79] Ohmori, A., Ye, F. and Li, C.-J. (2002). The effects of the additives on photocatalytic performance of plasma sprayed titanium oxide coatings, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '02*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 165–169.

[80] Okumura, K., Aihara, S., Ito, S. and Kawasaki, S. (2000). Development of thermal spraying-sintering technology for SOFC, *J. Therm. Spray Technol.*, 9, 354–359.

[81] Okuno, A., Harada, Y. and Ando, T. (2004). Development of plasma sprayed corrosion protection coatings for sodium sulfur battery cell containers, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[82] Palmer, R.H. (1992). Using a plasma sprayed alumina coating as an electrical insulator with semiconductor device packages, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 825–828.

[83] Pawlowski, L. (1980). The vacuum plasma sprayed copper and tantalum coatings, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 299–305.

[84] Pawlowski, L. (1987). Microstructural study of plasma sprayed alumina and nickel chromium coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 31, 103–16.

[85] Pawlowski, L. (1996). Technology of thermally sprayed anilox rolls, state of art, problems, and perspectives, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 317–334.

[86] Pawlowski, L. (1999). Thick laser coatings: a review, *J. Therm. Spray Technol.*, 5, 279–295.

[87] Prudenziati, M., Cirri, G. and Dal Bo, P. (2006). Novel high-temperature reliable heaters in plasma spray technology, *J. Therm. Spray Technol.*, 15, 329–331.

[88] Quentmeyer, R.J., McDonald, G. and Hendricks, R.C. (1985). Fabrication of ceramic substrate-reinforced and free forms by mandrel plasma spraying metal–ceramic composites, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 3, 2450–2455.

[89] Rairden, J.R. (1967). Porous bodies of Ta, Nb, Al fabricated by metal spray processes, *Electrochem. Technol.*, July–August, 407–408.

[90] Randolph, J. (2004). HVOF facility qualifaction at an airline – importance and benefits for landing gear applications, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[91] Rhys-Jones, T.T. (1990). The use of thermally sprayed coatings for compressor and turbine applications in aero engines, *Surf. Coat. Technol.*, 42, 1–11.

[92] Ritchie, J. (1983). Advancements in thermal spraying of yankee dryers utilizing the plasma process, in *Proceedings of the 10th International Thermal Spray Conference*, Vol. 80, DVS, Düsseldorf, Germany, Band 80 (added paper).

[93] Schmid, R.K., Ghasripoor, F., Dorfman, M. and Wei, X. (2000). An overview of compressor abdardables, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1087–1093.

[94] Schmitz, F., Slotty, W. and Thien, V. (1984). Oberflächenschutzschichten gegen Hochtemperaturkorrosion von Schaufelwerkstoffen stationärer Gasturbinen, *Metall*, 38, 204–212.

[95] Shibata, R., Kasakoshi, T., Iimura, T. and Harada, H. (1988). Surface heating fuser roll made by arc plasma spraying, in *Proceedings of the International Symposium on Advances in Thermal Spray Technologies and Allied Coatings*, (Eds), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, pp. 235–241.

[96] Smith, M.F., Croessmann, C.D., Hosking, F.M., Watson, R.D. and Koski, J.A. (1991). Plasma sprayed materials for magnetic fusion energy devices, in *2nd Plasma Technik Symposium*, Vol. 3, S. Blum-Sandmeier, H. Eschnauer, P. Huber and A.R. Nicoll (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 43–52.

[97] Smyth, R.T., Dittrich, F.J. and Weir, J.D. (1978). Thermal spraying – a new approach to thick film circuit manufacture, in *Proceedings of the International Conference on Advances in Surface Coating Technology*, London, UK, 13–15 February, pp. 233–236.

[98] Sonkin, R.M. (1977). Corona discharge treatment of polyolefin films, *Plas. Eng.*, February, 50–52.

[99] Sordelet, D.J. and Ellis, T.W. (1993). Evaluation of plasma arc sprayed refractory metal coatings for crucible containing molten ceramic oxides, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications*, C.C. Berndt and T.F. Bernecki, (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 643–648.

[100] Stecura, S. (1977). Two-layer thermal barrier coating for high temperature components, *Ceram. Bull.*, 56, 1082–1089.

[101] Storch, W. and Bick, H. (1993). Erosionschutz für Dampfturbinenschaufeln mittels Stellitieren, in *Proceedings of Thermal Spray '93*, Vol. 152, DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 184–187.

[102] Stöver, D., Hathimarani, D, Vaβen, R. and Damani, R.J. (2006). Plasma-sprayed compo-

nents for SOFC applications, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 2002–2005.

[103] Streeter, J. and Sampson, E.R. (2000). Hard chrome replacement and other thermal spray application in the Chilean Navy, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1145–1148.

[104] Sulit, R.A., Vanderveldt, H.H.J. and Schaper, V.D. (1980). Corrosion control using wire sprayed aluminium in the US Navy, in *Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference*, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, The Netherlands, pp. 49–52.

[105] Sumner, I.E. and Ruckle, D.L. (1980). Development of improved durability plasma sprayed ceramic sprayed coatings for gas turbine engines, in *Proceedings of the 16th AIAA/SAE/ASME Joint Propulsion Conference*, Hartford, CT, USA, 30 June–2 July, Paper AIAA-80-1193.

[106] Takenori, S., Kadokawa, N. and Koseki, K. (2000). Development of metallic substrate planar SOFC fabricated by APS, *J. Therm. Spray Technol.*, **9**, 360–363.

[107] Tani, K. and Nakahira, A. (2004). Latest study and subject of thermal spraying in Japan, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[108] Thiagarajan, K. (1990). Applications of plasma spray ceramic coatings for MHD components, *Tool Alloy Steels*, October, 351–354.

[109] Toma, F.-L., Bertrand, G., Chwa, S.O, Coddet, C. and Klein, D. (2004). Studies of the photocatalytic efficiency of titanium dioxide powders and coatings obtained by plasma spraying, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[110] Toma, F.-L., Bertrand, G., Klein, D., Coddet, C. and Meunier, C. (2005). Photocatalytic decomposition of nitrogen over TiO_2 elaborated by liquid feedstick plasma spraying, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '05*, CD-Rom, ISBN 3-87155-793-5, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[111] Toma, F.-L., Bertrand, G., Begin, S., Meunier, C., Barres, O., Klein, D. and Coddet, C. (2006). Microstructure and environmental functionalities of TiO_2 supported photocatalysis obtained by suspension plasma spraying, *Appl. Catal., B: Environ.*, **68**, 74–84.

[112] Tomaszek, R., Pawlowski, L., Zdanowski, J., Grimblot, J. and Lureyns, J. (2004). Microstructure transformations of TiO_2, $Al_2O_3 + 13TiO_2$ and $Al_2O_3 + 40TiO_2$ at plasma spraying and laser engraving, *Surf. Coat. Technol.*, **185**, 137–149.

[113] Tomaszek, R., Pawlowski, L., Gengembre, L., Laureyns, J., Znamirowski, Z. and Zdanowski, J. (2006). Microstructural characterization of plasma sprayed TiO_2 functional coatings with gradient of crystal size, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 45–56.

[114] Tomaszek, R., Pawlowski, L., Gengembre, L., Laureyns and Le Maguer, A. (2007). Microstructure of suspension plasma sprayed multilayer coatings of hydroxyapatite and titanium oxide, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 7432–7440.

[115] Tourenne, F. (2004). Application des dépôts projetés dans l'industrie biomédicale, in *Journée Spécialisée MS12*, Paris, 21–22 October, CNAM CACEMI, Paris, France.

[116] Travis, R., Herbstritt, J., Blackburn, J. and McCaw, R.L. (1992). Thermal sprayed coatings for shipboard steam valve stems, in *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 601–603.

[117] van Rodijnen, F. and Knepper, M. (2002). Low energy arc spraying in the capacitor industry, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '02*, E. Lugscheider and C.C. Berndt (Eds), DVS, Düsseldorf, Germany, pp. 170–174.

[118] Vlcek, J., Huber, H., Kretschmer, Schenkel, T. and Voggenreiter, H. (1999). Spray forming composite combustion chamber, in *Proceedings of the United Thermal Spray Conference' 99*, H. Lugscheider and P.A. Kammer (Eds), DVS-Verlag, Düsseldorf, pp. 15–19.

[119] Vuoristo, P., Leivo, E., Turunen, E., Leino, M., Järvelä and Mäntylä, T. (2003). Evalua-

tion of thermally sprayed and other polymeric coatings for use in natural gas pipeline components, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1693–1702.

[120] Walser, B. (1996). Our thermal spray industry, *J. Therm. Spray Technol.*, 5, 235–238.

[121] Winkler-Gniewek, W., Stallforth, H., Ungethüm, M. and Gruner, H. (1988). Structure and properties of VPS coatings in medical technology, in *1st Plasma Technik Symposium*, vol. 3, H. Eschnauer, P. Huber, A.R. Nicoll and S. Sandmeier (Eds), Plasma Technik AG, Wohlen, Switzerland, pp. 95–102.

[122] Wixson, M.S. (1993). Arc sprayed zinc coatings for cathodic protection of steel rebar in concrete, in *Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications*, C.C. Berndt and T.F. Bernecki (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 673–678.

[123] Wortman, D.J. (1985). Performance comparison of plasma spray and physical vapour deposition BC23 coatings in the LM2500, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **3**, 2532–2536.

[124] Xiaoou, H. and Yufen, L. (2004). The current situation and future of thermal spraying industry in China, in *Proceedings of the International Thermal Spray Conference '04*, CD-Rom, ISBN 3-87155-792-7, DVS-Verlag, Düsseldorf, Germany.

[125] Ye, F. and Ohmori, A. (2001). Photocatalytic activity and photo-absorption of plasma sprayed TiO_2–10 % Fe_3O_4 coatings, *Trans. JWRI*, 30, 73–78.

[126] Ye, F. and Ohmori, A. (2002a). The photocatalytic activity and photo-absorption of plasma sprayed TiO_2–Fe_3O_4 binary oxide coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **160**, 62–67.

[127] Ye, F. and Ohmori, A. (2002b). Microstructure and photoelectrochemical characteristics of TiO_2–ZnO electrodes prepared by plasma spraying technique, *Trans. JWRI*, **31**, 201–205.

[128] Ye, F., Ohmori, A., and Li, C.-J. (2003). Investigation of the photocatalytic efficiences of plasma sprayed TiO_2–Fe_3O_4 coatings, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, B.R. Marple and C. Moreau (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 169–175.

国际视野　科技前沿

在材料工程领域，热喷涂已经成为制备涂层最为通用的方法。本书以合乎逻辑的方式介绍了关于该技术的最新发展：从用于喷涂的材料及其制造方法，直到热喷涂涂层目前和未来潜在的工业应用。本书在1995年初版成功发行的基础上，增加了热喷涂技术领域最新的发展，比如纳米结构涂层，冷喷涂技术，模拟工艺的先进数学方法等。新的一版几乎全部重新写作，同时涵盖了先进的涂层表征方法，以及涂层不同的力学、电学、物理以及化学性能。

全书内容包括：

* 粉末的制备方法，包括刚刚出现的高温合成法，对粉末的检测以及在传输和送粉过程中相关的问题。
* 涂层制备的工程基础，如采用喷砂、激光和水处理活化基材和对部分区域进行遮蔽这样的基材前处理工艺。
* 热喷涂的物理和化学过程，涂层形成时候的冶金过程，以及从单个颗粒开始的涂层堆积。
* 涂层表征方法，如扫描电镜、X射线衍射、透射电镜、压汞仪等先进的微观结构分析手段。
* 涂层在不同工业领域的应用，比如航空、汽车、化学和机械工程领域，包括在电子领域和能源领域研究的现状和潜在的应用。

本书特别适合于希望了解和熟悉热喷涂技术的研究生和博士生，也将帮助工程技术人员了解涂层沉积的基础科学理论，为科研界和工业界的研究者提供了热喷涂领域内最重要研究方向的最新信息。



www.wiley.com



上架指导：工业技术／机械工程／表面技术

ISBN 978-7-111-32163-7



地址：北京市百万庄大街22号
电话服务
社服务中心：(010)88361066
销售一部：(010)68326294
销售二部：(010)88379649
读者服务部：(010)68993821

邮政编码：100037
网络服务
门户网：http://www.cmpbook.com
教材网：http://www.cmpedu.com
封面无防伪标均为盗版

ISBN 978-7-111-32163-7
封面设计：鞠杨
定价：89.00元